Ueber das spezifische Drehungsvermögen von Gemengen optisch aktiver Substanzen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

Richard Hammerschmidt

AUS BERLIN.

BERLIN.

DRUCK VON A. HAACK, NW. DOROTHEENSTR. 55.

1889.

Referent: Professor Dr. O. Jacobsen.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Das spezifische Drehungsvermögen eines optisch aktiven Körpers, welcher in einer inaktiven Flüssigkeit gelöst ist, ergiebt sich bekanntlich aus den von Biot aufgestellten Formeln

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \cdot d \cdot p} = \frac{100\,\alpha}{l \cdot d \cdot (100-q)} = \frac{100\,\alpha}{l \cdot c}$$

worin bedeutet:

α den gefundenen Ablenkungswinkel,
l die Länge der angewandten Röhre in Decimetern,
p den Procentgehalt der Lösung an optisch aktiver Substanz,
q den Procentgehalt der Lösung an inactiver Flüssigkeit,
$c = d.\ p$ die Concentration, d. h. die in 100 cbcm der Lösung enthaltenen Gramme des aktiven Stoffes.

Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, tritt nun bei den meisten aktiven Substanzen die Erscheinung auf, dass die Werthe für $[\alpha]$, wenn man sie aus Lösungen mit zunehmendem Gehalte an inaktiver Flüssigkeit ableitet, nicht constant bleiben, sondern eine fortschreitende Zunahme oder Abnahme zu erkennen geben. Diese Veränderungen lassen sich darstellen durch die Gleichungen:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$$

$$\text{oder } [\alpha] = A + \frac{Bq}{C+q}$$

in welchen die Constante A die ursprüngliche spezifische Drehung des Körpers bezeichnet und B und C die durch das Lösungsmittel bedingte Variation derselben angiebt. Für gewisse Betrachtungen ist es ferner zweckmässig, die Vermehrung oder Verminderung der spezifischen Drehung als Funktion von p und c durch die Ausdrücke

$$[\alpha] = A + Bp + Cp^2$$
$$[\alpha] = A + Bc + Cc^2$$

darzustellen, in denen A natürlich nicht mehr die obige Bedeutung hat. In manchen Fällen verschwindet auch das dritte Glied dieser Formeln, d. h. die Aenderung der spezifischen Rotation verläuft

proportional derjenigen in der Zusammensetzung der Lösung. Aus der Unbeständigkeit des Drehungsvermögens kann der Schluss gezogen werden, dass die Moleküle der aktiven Substanz durch die Gegenwart der inaktiven Flüssigkeit eine Aenderung ihrer Constitution erleiden. Dies wurde zuerst von H. Landolt*) im Jahre 1879 in folgender Form ausgesprochen: „Es ist denkbar, dass, wenn zwischen die Moleküle einer aktiven Substanz (z. B. Terpentinöl), die alle gleiche Anziehung auf einander ausüben, andere Moleküle (z. B. Alkohol) treten, welche mit einer abweichenden Anziehungsintensität einwirken, dadurch eine gewisse Modifikation in der Struktur der ersteren hervorgebracht wird und zwar in der Weise, dass in jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie die Art ihrer Atombewegung sich ändert. Damit wird auch die Dissymmetrie in der Aetherdichtigkeit, welche die Aktivität bedingt, modificirt, und die Wirkungen werden um so stärker auftreten, je mehr die Zahl der inaktiven Moleküle zunimmt. Löst man den aktiven Körper in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten, so muss sich ebenfalls eine abweichende spezifische Drehung ergeben, da jede Art von Molekülen mit anderer Anziehung einwirkt."

Eine Veränderung der Rotation lässt sich auch dann erwarten, wenn ein Theil des Lösungsmittels durch irgend eine andere inaktive Substanz ersetzt wird, und in der That sind Beobachtungen bekannt, welche diese Annahme bestätigen. So haben Versuche von Pribram**) ergeben, dass die spezifische Drehung des Traubenzuckers eine fortwährende Zunahme erfährt, wenn man denselben in Gemengen von Wasser und Aceton löst, welche steigende Mengen des letzten Bestandtheils enthalten. Ebenso ist bekannt, dass die Weinsäure***) durch die Gegenwart von Borsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure in ihrer Rotation stark beeinflusst wird, wobei jedoch auch eine chemische Wirkung, d. h. Entstehung von neuen Verbindungen, stattfinden kann.

Diesen Erfahrungen zufolge ist nun die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass, wenn man zwei flüssige aktive Körper mit einander mischt, oder einen flüssigen aktiven Körper als Lösungsmittel für eine feste aktive Substanz benutzt, eine gegenseitige Beeinflussung beider Stoffe stattfindet, und das Drehungsvermögen beider s,ch in gewissem Grade ändert. Die gefundene spezifische Rotation des Gemenges muss dann eine Abweichung von dem-

*) Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1819, pag. 59.

**) Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften. Mathe. — naturw. Classe, Bd XCVII, II. Abth. 6. April 1888 und Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft. Bd 21, 2599.

***) Landolt, B. XXI. 191 und Gernez, Comptes rendus 104, 783.

jenigen Werthe zeigen, welcher sich aus den Einzeldrehungen der beiden Bestandtheile berechnet. Ebenso kann eine solche gegenseitige Einwirkung in den Fällen stattfinden, wo zwei aktive Substanzen gemeinschaftlich in einer optisch und chemisch indifferenten Flüssigkeit gelöst sind. Eine Prüfung der genannten Verhältnisse liegt bisher noch nicht vor, und ich habe daher auf Anregung des Herrn Professor Dr. H. Landolt mich mit diesem Gegenstande beschäftigt. Meine Versuche erstrecken sich auf die Bestimmung des Drehungsvermögens von Gemengen, welche erhalten wurden

1. durch Mischen optisch aktiver Flüssigkeiten und Auflösen eines festen, aktiven Körpers in denselben,
2. durch Auflösen zweier optisch aktiver Substanzen in einem indifferenten Lösungsmittel,
3. durch Auflösen optisch aktiver Basen in die in einer indifferenten Flüssigkeit gelösten aktiven Säuren, und

es haben dieselben zu folgenden Ergebnissen geführt.

Experimenteller Theil.

Allgemeines über die Ausführung und Berechnung der Versuche.

Zur Bestimmung des Drehungswinkels der dargestellten Lösungen stand mir ein grosser Halbschattenapparat mit Lippischem Polarisator zur Verfügung. An dem Theilkreise desselben kann, an zwei um 180° von einander entfernten Beobachtungspunkten, mittelst einer Trommelablesung eine genaue Bestimmung der Tausendstel eines Grades und eine Schätzung der Zehntausendstel vorgenommen werden. Die Beleuchtung des Kreises erfolgt an diesen beiden Stellen durch zwei in einem Gehäuse eingeschlossene Benzinlampen, deren Licht durch Spiegelung auf den Kreis geworfen wird. Die Lichtstärke lässt sich reguliren und ist stets so gering als möglich zu wählen, damit das durch die Beobachtung an schwache Lichteindrücke gewöhnte Auge beim Ablesen des Kreises durch die Beleuchtung desselben nicht unnöthig geblendet wird. Da es jedoch zum Aufschreiben der beobachteten Ablenkung wiederum des Lichtes bedurfte, so wurde die Seitenklappe der linken Lampe etwas geöffnet. Das Licht, welches durch die weisse Fläche dieser Klappe auf das Papier geworfen wurde, war wohl hinreichend, um zu erkennen, ob dort schon eine Aufzeichnung stattgefunden hatte, aber es genügte meist nicht, um die dort verzeichneten Zahlen lesen zu können. Durch diese Einrichtung werden dem Auge während der ganzen Dauer der Beobachtung nur schwach erleuchtete Flächen

geboten und dadurch die Fähigkeit desselben, schwache Lichtstärken vergleichen zu können, wesentlich gefördert. An den beiden gegenüber liegenden Stellen wurden durchschnittlich fünf Ablesungen vorgenommen und, nachdem der Polarisator um 180° gedreht worden war, eine gleiche Anzahl. Zwischen den einzelnen Beobachtungen des Ablenkungswinkels wurden ebenso viele Einstellungen des Nullpunktes vorgenommen, die Differenzen aus den Mitteln der gesammten Ablesungen ergaben den Drehungswinkel der Lösung. Da die Fehler der Theilung weniger als ein Tausendstel eines Grades betrugen, so verfuhr ich später in der Weise, dass ich, ohne inzwischen das Okular zu verändern, nach einander zwei Einstellungen des Nullpunktes vornahm und bei der einen nur auf der linken, bei der anderen nur auf der rechten Seite ablas. Dann schaltete ich die Beobachtungsflüssigkeit ein und machte wieder zwei Ablesungen, eine auf der linken und eine auf der rechten Seite. Ich erhielt auf diese Weise zwei von einander unabhängige Beobachtungsreihen, jede aus zehn Einstellungen des Nullpunktes und ebenso vielen Einstellungen des Ablenkungswinkels bestehend. Die Mittel dieser Beobachtungsreihen stimmten bis auf die Tausendstel überein; in Folgendem ist nur das Hauptmittel als beobachtete Ablenkung angegeben. Als Beispiel der bei der Feststellung des Drehungswinkels erreichten Genauigkeit, theile ich hier eine Beobachtungsreihe vollständig mit.

Nullpunkt	Ablenkung	α_1	Nullpunkt	Ablenkung	α_2
174°,707	176°,108	— 1,401	354,725	356,130	— 1,405
,703	,116	1,413	,732	,138	1,406
,698	,132	1,434	,730	,144	1,416
,708	,122	1,414	,724	,147	1,423
,714	,141	1,427	,734	,148	1,414
,715	,133	1,418	,740	,151	1,411
,710	,131	1,421	,731	,140	1,409
,710	,123	1,413	,733	,135	1,402
,710	,118	1,408	,724	,138	1,414
,716	,120	1,404	,727	,151	1,424
174°,7091	176°,1244	— 1°,4153	354°,7280	356°,1422	— 1,4142

Hauptmittel $\alpha = -1{,}4147$

Mittlerer Fehler einer Beobachtung . . . . . ± 0,0094
Wahrscheinlicher Fehler einer Beobachtung . . . . ± 0,0063
Mittlerer Fehler des Resultates . . . . . ± 0,0021
Wahrscheinlicher Fehler des Resultates . . . . . ± 0,0014

Bei einer anderen Beobachtungsreihe wurden gefunden die Ablenkungen $\alpha_1 = 1{,}5994$, $\alpha_2 = 1{,}5990$.

Hauptmittel $\alpha = 1{,}5992$

Mittlerer Fehler einer Beobachtung	± 0,0116
Wahrscheinlicher Fehler einer Beobachtung	± 0,0078
Mittlerer Fehler des Resultates	± 0,0026
Wahrscheinlicher Fehler des Resultates	± 0,0017

Die beiden ersten Versuchsreihen (Terpentinöle, Rohrzucker und Traubenzucker) wurden mit einem der Firma Schmidt & Hänsch gehörigen Polarisationsapparat vorgenommen, bei welchem die Ablesung der Hundertstel eines Grades mittelst eines Noninus erfolgte. Zur Beleuchtung des Theilkreises dienten zwei neben dem Apparate aufgestellte Gasflammen, die während der Beobachtung durch verminderte Gaszufuhr möglichst verdunkelt wurden. Die Genauigkeit der Beobachtung war bei diesem Apparate geringer als bei dem zuerst beschriebenen.

Das zur Beleuchtung dienende Natriumlicht wurde mittelst einer Münkeschen Lampe erzeugt, in deren Flammen sich gerollte Platinnetze, die mit geschmolzenem Kochsalze getränkt waren, befanden. Die Erneuerung des verdampften Natriumchlorids wurde in sehr einfacher und bequemer Weise dadurch erreicht, dass ich die glühenden Platinnetze in einem Häufchen pulverisirten entwässerten Kochsalzes einwälzte. Wenn man dann das mit Chlornatrium behaftete Netz zum Glühen erhitzte und dann abermals in das Salz einwälzte, so war dasselbe hinreichend mit der Natriumverbindung gesättigt. Man kann auf diese Weise mehrere Platinnetze in zwei Minuten mit geschmolzenem Kochsalz durchtränken. Da bei Körpern mit starker Rotationsdispersion nur die Anwendung ganz reinen gelben Lichtes gestattet ist, so wurde dasselbe nach dem Austritt aus dem Okular und vor seinem Eintritt in das Auge durch eine Platte von Kaliumbichromat geleitet. Meist schaltete ich zwischen der Lichtquelle und dem Apparat noch eine Flasche mit planparallelen Wänden ein, welche mit Kaliumbichromatlösung gefüllt wurde. Leider absorbirt das chromsaure Kali nur die blauen und grünen Strahlen, während es das rothe Licht fast ungehindert hindurch gehen lässt. Will man auch dieses beseitigen, so muss man noch eine grüne Nickelchlorürlösung einschalten, welche allerdings einen Theil des gelben Lichtes zu verschlucken scheint; auf diese Weise gereinigtes Licht zeigte eine so geringe Intensität, dass die Genauigkeit der Einstellung wesentlich geringer war, als wenn ich nur durch die Kaliumbichromatplatte beobachtete.

Zur Aufnahme der Lösungen dienten die bekannten Röhren mit Wasserbadmantel, in denen die Beobachtungsflüssigkeit constant auf 20° erhalten werden konnte. Das Thermometer, nach Angabe des Herrn Professor Landolt von der Firma R. Fuess in Berlin gefertigt, war in fünftel Grade getheilt. Die nöthigen spezifischen Gewichte sind mit einer Genauigkeit von vier Deci-

malen mit einem Sprenglerschen Pyknometer bestimmt und geben die Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°, an. Die Wägungen zur Bestimmung des Procentgehaltes der Lösungen wurden auf luftleeren Raum reducirt.

Die Berechnung der Versuche geschah nach folgenden Grundsätzen. Besteht ein Gemenge optisch aktiver Substanzen aus p′ Theilen des Körpers K′ mit dem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]'$ und p′ Theilen eines Körpers K″ mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]''$, so ist dasjenige des Gemenges $[\alpha]'''$ gegeben durch die Gleichung

$$[\alpha]''' (p' + p'') = p' [\alpha]' + p'' [\alpha]''$$

und wenn $p' + p'' = 100$, so ist

$$[\alpha]''' = \frac{p' [\alpha]' + p'' [\alpha]''}{100}$$

Man kann mit dieser Formel aus den bekannten Rotationen zweier Substanzen, z. B. reiner optisch aktiver Flüssigkeiten, und dem Procentgehalt ihrer Mischung das Drehungsvermögen der letzteren berechnen, wenn die Substanzen sich nicht in ihrem Drehungsvermögen beeinflussen. Ist nur die Rotation des Körpers K′ und die des Gemenges bekannt, so erhält man die Rotation von K″ aus der Gleichung:

$$[\alpha]'' = \frac{(p' + p'') [\alpha]''' - p' [\alpha]'}{p''}$$

Sind nun p die in 100 cbcm der Flüssigkeit enthaltenen Gewichtsmengen der optisch aktiven Körper, so werden wir sie zweckmässig mit c bezeichnen. Multiplicirt man dann noch beide Seiten der Gleichung mit $\frac{1}{100}$, so erhält man

$$\frac{(c' + c'') [\alpha]'''}{100} = \frac{c' [\alpha]'}{100} + \frac{c'' [\alpha]''}{100}$$

Der Quotient $\frac{c[\alpha]}{100}$ ist der allgemeine Ausdruck für die Ablenkung, welche eine Lösung von der Concentration c bei der Rohrlänge 1 bewirkt; bezeichnen wir diese mit α, so ist

$$\alpha''' = \alpha' + \alpha''$$

Zur Berechnung des Rotationsvermögens des Körpers K″ aus der beobachteten Ablenkung und der Rotationsconstanten von K′, kann also auch die Formel hergeleitet werden:

$$[\alpha]'' = \frac{100\alpha''' - c' [\alpha]'}{c''}$$

Diese Formeln sind jedoch nur dann anwendbar, wenn das Drehungsvermögen eines Körpers sich mit der Concentration nur so wenig ändert, dass man es als constant betrachten kann.

Zur Ermittelung des Einflusses, welchen eine inaktive Substanz auf das Drehungsvermögen einer optisch aktiven Substanz ausübt, bestimmt man das Rotationsvermögen der letzteren in einer Lösung von gleichem Procentgehalt, beziehungsweise gleicher Concentration, welche keine inaktive Substanz enthält, deren Einfluss ermittelt werden soll. Man sagt dann, dass der inaktive Körper den aktiven in seiner spezifischen Drehung beeinflusst, wenn beide Zahlen verschieden sind, dass er keinen Einfluss ausübt, wenn beide Zahlen gleich sind. Enthält also eine Lösung p' Procent eines aktiven Körpers K', p'' Procent eines anderen aktiven Körpers K'' und q Procent der indifferenten Flüssigkeit, so ist das Rotationsvermögen des Körpers K' gegeben durch die Gleichungen

$$[\alpha]' = A' + B' p'$$
$$[\alpha]' = A_1' + B_1' (p'' + q)$$
$$[\alpha]' = A_2' + B_2' c'$$

Es bestehen demnach die folgenden Formeln, welche im Laufe der Untersuchungen zur Berechnung verwandt werden sollen:

$$[\alpha]''' = \frac{p' [A' - B' p'] + p'' [A'' + B'' p'']}{p' + p''}$$

$$[\alpha]''' = \frac{p' [A_1' + B_1' (p'' + q)] + p'' [A_1'' + B_1'' (p' + q)]}{p' + p''}$$

$$[\alpha]''' = \frac{c' [A_2' + B_2' c'] + c'' [A_2'' + B_2'' c'']}{c' + c''} = \frac{100\,\alpha' + 100\,\alpha''}{c' + c''}$$

$$[\alpha]'' = \frac{(p' + p'') [\alpha]''' - p' [A' + B' p']}{p''}$$

$$[\alpha]'' = \frac{100\,\alpha''' - c' [A_2' + B_2' c']}{c''} = \frac{100\,\alpha'''}{c''} - \frac{100\,\alpha'}{c''}$$

Hesse*) fand, dass das Drehungsvermögen eines Gemenges von Chinaalkaloiden am wenigsten von dem berechneten abweicht, wenn man die spezifische Rotation der Bestandtheile durch Einsetzen der Gesammtconcentration in die Formel $[\alpha] = A_2 + B_2 c$ ermittelt, und er hielt daher auch den Schluss für gerechtfertigt: „Wenn die genannten Alkaloide zu zweien oder zu dritt oder alle zusammen in ihren Lösungen auf die Ebene des polarisirten Lichtes einwirken, so wird die Intensität der Wirkung durch die Gesammtmasse der Substanz bedingt.“ Nach diesem aus sehr verdünnten Lösungen hergeleiteten Satz, beeinflussen sich also zwei optisch aktive Körper in ihren Lösungen derartig, dass das beobachtete Drehungsvermögen genau berechnet werden kann durch die Formel.

$$[\alpha]''' = \frac{c' [A_2' + B_2' (c' + c'')] + c'' [A_2'' + B_2'' (c' + c'')]}{c' + c''}$$

*) Liebigs Ann. 182. 128.

Für die Rotation des Körpers K'' folgt dann

$$[\alpha]'' = \frac{100\ \alpha''' - [A_2' + B_2' (c' + c'')]\ c'}{c''}$$

Fast zu derselben Formel gelangt man auf Grund anderer Beobachtungen. Bei seinen Untersuchungen über die Gleichgewichtsverhältnisse in wässeriger Lösung berechnet Thomsen*) aus der Veränderung der Weinsäure durch Citronensäure, dass „den beiden Säuren sich in die Wassermenge im einfachen Verhältniss ihrer Mengen theilen," und dass somit die wässerige Lösung beider „als ein Gemisch zweier gleich starker Lösungen von Citronensäure und Weinsäure anzusehen ist," von denen die erstere keinen Einfluss auf das Rotationsvermögen der letzteren ausübt. Auch bei einigen anderen Lösungen fand Thomsen dieses Gesetz bestätigt. Wendet man dasselbe auf die Lösung zweier optisch aktiven Körper in einer indifferenten Flüssigkeit an, so werden q' derselben den p' Procent des Körpers K' und q'' den p'' Procent des Körpers K'' zum Lösungsmittel dienen und es wird sein $q' + q'' = q$. Ferner besteht die Proportion:

$$p' : p'' = q' : q'',$$

woraus folgt,

$$\frac{p' + p''}{p''} = \frac{q' + q''}{q''}$$

$$\frac{p' + p''}{q} = \frac{p''}{q''} = \frac{p'}{q'}$$

Das Verhältniss der gelösten Substanz zum Lösungsmittel ist also in allen drei Lösungen gleich. Die Gleichungen, welche die Veränderlichkeit der spezifischen Drehung vom Procentgehalte der Lösung darstellen, enthalten selbstverständlich die Bedingung, dass $p + q = 100$ ist. Da nun für den Körper K' die Lösung, durch welche sein Drehungsvermögen bestimmt wird, als eine solche anzusehen ist, welche auf $p' + p''$ Procent desselben q Procent des Lösungsmittels enthält, so besitzt derselbe die spezifische Drehung:

$$[\alpha]' = A' + B' (p' + p'')$$

oder

$$[\alpha]' = A_1' + B_1' q,$$

und zur Berechnung von $[\alpha]'''$ und $[\alpha]''$ sind die Formeln zu verwenden:

$$[\alpha]''' = \frac{p' [A' + B' (p' + p'')] + p'' [A'' + B'' (p' + p'')]}{p' + p''}$$

$$[\alpha]''' = \frac{p' [A_1' + B_1' q] + p'' [A_1'' + B_1'' q]}{p' + p''}$$

*) Journal f. praktische Chemie [2], 32, 221 und 229.

$$[\alpha]''' = \frac{c' [A_1' + B_1' q] + c'' [A_1'' + B_1'' q]}{c' + c''}$$

$$[\alpha]'' = \frac{100\ \alpha''' - c' [A_1' + B_1' q]}{c''}$$

Man sieht also, dass das aus Thomsen's Beobachtungen hergeleitete Rechnungsverfahren im Wesentlichen dasselbe ist, wie das von Hesse vorgeschlagene, nur dass nach diesem Formeln mit c, nach jenem solche mit q anzuwenden sind.

Ich habe nun bei meinen Beobachtungen das Drehungsvermögen des Gemenges und den Ablenkungswinkel seiner Lösung nach dem letzten Verfahren berechnet und die diesbezüglichen Zahlen in der Tabelle I mit den Beobachtungen verglichen. Auch nach der zuerst erwähnten Methode, welche sich dem gewöhnlichen Verfahren zur Berechnung des Einflusses inaktiver Körper auf aktive Substanzen anschliesst, sind die Drehungen und Ablenkungen berechnet und in den Tabellen II mit den Beobachtungen verglichen worden.

I. Spezifisches Drehungsvermögen der Gemenge reiner aktiver Substanzen.

1. Mischungen von rechts- und linksdrehenden Terpentinölen.

Die ersten Körper, auf deren Gemenge sich meine Untersuchungen erstreckten, waren zwei Terpentinöle von verschiedenem Drehungsvermögen. Wegen der Uebereinstimmung in ihrer chemischen Constitution konnte erwartet werden, dass sie sich gegenseitig in ihrem Drehungsvermögen nicht stören würden, und demnach die spezifische Rotation der Gemenge sich aus der einfachen Mischungsformel ergeben würde. Die beiden Körper wurden zu ihrer Reinigung mehrmals destillirt. Das linksdrehende Terpentinöl ging bei 158° über, das rechtsdrehende bei 159°. Ich stellte vier verschiedene Gemenge dieser Flüssigkeiten her und beobachtete ihre Ablenkungen; die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Der Procentgehalt an rechtsdrehendem Terpentinöl ist mit R bezeichnet, der des linksdrehenden mit L.

	R	L.	d_4^{20}	α; l = 2,000	$[\alpha]_D$
1.	100,0000	0,0000	0,86237	+ 29,950°	+ 17,387
2.	79,2459	20,7541	0,86245	+ 11,044	+ 6,402
3.	60,4036	39,5936	0,86243	— 6,100	— 3,536
4.	40,8228	59,1772	0,86248	— 23,975	— 13,900
5.	20,2289	79,7711	0,86254	— 42,270	— 24,820
6.	0,0000	100,0000	0,86257	— 61,242	— 35,501

Berechnet man das spezifische Drehungsvermögen der Mischungen aus ihren Bestandtheilen, so erhält man folgende Uebereinstimmung:

	beobachtet	berechnet	Differenz
2.	+ 6,402	+ 6,410	+ 0,008
3.	+ 3,536	+ 3,550	+ 0,014
4.	— 13,900	— 13,910	+ 0,010
5.	— 28,820	— 28,802	— 0,018

Es zeigt sich also, dass, bei Mischungen solcher gleichartiger, flüssiger aktiver Substanzen, wie zweier physikalisch isomerer Terpentinöle, die spezifische Drehung des Gemenges genau der Mischungsformel entspricht. Daraus ergiebt sich auch, dass eine Mischung, welche 67,126 Procent rechtsdrehendes und 32,874 Procent linksdrehendes Terpentinöl enthält, optisch inaktiv sein würde.

II. Auflösungen von Campher in Rechts- und Linksterpentinöl.

Der Campher ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper, dessen wahre spezifische Drehung nur indirekt ermittelt werden kann. H. Landolt*) hat aus den Auflösungen desselben in verschiedenen Flüssigkeiten berechnet $[\alpha]_D = 55{,}4 \pm 0{,}4$. Wenn nun ganz allgemein zwei optisch aktive Körper sich nicht in ihrem Drehungsvermögen stören, so muss sich das Rotationsvermögen einer Auflösung von Campher in Terpentinölen aus den bekannten spezifischen Drehungen der Bestandtheile berechnen lassen. Ich löste zu diesem Zweck gleiche Mengen Campher in zwei verschiedenen Terpentinölen auf. Das rechtsdrehende Terpentinöl**) hatte das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +18{,}201$, für das linksdrehende wurde gefunden $[\alpha]_D = -33{,}343$. In der folgenden Tabelle bedeutet p den Gehalt der Lösung an Campher in Procenten; die Rotation des Gemenges ist mit der einfachen Mischungsformel berechnet.

p	d	α''' $l = 2{,}000$	$[\alpha]'''_D$ beobachtet	$[\alpha]'''_D$ berechnet	Differenz
7,7845	0,86918	+ 37,126	+ 21,357	+ 21,097	+ 0,240
7,8072	0,86859	— 45,643	— 26,274	— 26,415	— 0,141

Die Differenzen in den spezifischen Drehungen entsprechen Beobachtungsfehlern von 0,419° und 0,245° in den Ablenkungswinkeln. Nimmt man das Rotationsvermögen der Terpentinöle als

*) Optisches Drehungsvermögen. pag. 83.

**) Die Beobachtungen sind einige Monate später angestellt als die vorigen, und die hier verwandten Terpentinöle sind mit den früheren nicht identisch.

constant an, so berechnet man für dasjenige des Camphers aus der Auflösung in

rechtsdrehendem Terpentinöl $[\alpha]_D = + 58{,}52.$
linksdrehendem Terpentinöl $[\alpha]_D = + 57{,}40.$

Dieser Versuch zeigt also, dass Terpentinöl und Campher sich gegenseitig in ihrem Drehungsvermögen stören, und dass die optisch aktiven Moleküle des Lösungsmittels eine Einwirkung auf die optisch aktiven Moleküle des gelösten Körpers ausüben.

Die bei diesen beiden Versuchsreihen beobachteten Erscheinungen ergeben in voller Uebereinstimmung mit der Landolt'schen Hypothese, dass das Drehungsvermögen eines Gemisches zweier aktiver Flüssigkeiten, von nahezu gleichen Dichten und gleichen Molekülgewichten sich durch die einfache Mischungsformel berechnen lässt, da keine Beeinflussung stattfindet, während in Fällen, wo Mischungen oder Auflösungen von Körpern mit ungleichen Molekulargewichten und ungleichen Dichten vorliegen, das wirkliche Drehungsvermögen von dem berechneten mehr oder weniger abweicht, da gegenseitige Störung stattfindet.

2. Lösungen zweier optisch aktiver Substanzen in einer inaktiven Flüssigkeit.

I. Lösungen von Rohrzucker und Traubenzucker in Wasser.

Der zu den Untersuchungen dienende Rohrzucker (welchen ich der Güte des Herrn Professor Dr. Landolt verdanke) zeigte im Saccharimeter genau 100 Procent. Derselbe wurde im Halbschattenapparat auf sein Drehungsvermögen geprüft.

Procentgehalt der Lösung	$p = 22{,}6800$
Dichte derselben	$d_4^{20} = 1{,}09296$
Concentration derselben	$c = 24{,}7884$
Länge der Beobachtungsröhre	$l = 1{,}9992$
Beobachtete Ablenkung	$\alpha = 32{,}935^0$
Spezif. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = 66{,}457.$

Die spezifische Rotation des Rohrzuckers ist mehrfach bestimmt worden, und die verschiedenen Forscher haben Formeln zur Berechnung derselben aufgestellt.

Schmitz *) $[\alpha]_D = 64{,}158 + 0{,}051596\,q - 0{,}00028052\,q^2$
Tollens **) $[\alpha]_D = 66{,}386 + 0{,}015035\,p - 0{,}0003986\,p^2$
Landolt***) $[\alpha]_D = 66{,}670 - 0{,}0095\,c$ (für $c = 4$ bis $c = 30$.)

---

*) B X, 1414.
**) B X, 1403.
***) Sitzungsberichte der Königl. preussischen Academie der Wissensch. Physikalisch-mathematische Classe 24. November 1887 pag. 5. und B. XXI. 191.

Berechnet man aus diesen Formeln das Drehungsvermögen des Zuckers in obiger Lösung, so weichen die Zahlen erheblich von einander ab. Man erhält 66,459, 66.522 und 66.435. Der Mittelwerth 66,471 zeigt immer noch eine Differenz mit der Beobachtung von 0,014.

Der Traubenzucker, den ich zu meinen Untersuchungen verwandte, wurde mittelst der von Tollens gegebenen Formel

$$[\alpha]_D = 52{,}50 + 0{,}018796\,p + 0{,}00051683\,p^2$$

ebenfalls auf sein Drehungsvermögen geprüft:

Procentgeh. p.	d_4^{20}	$\frac{\alpha}{l = 1{,}9992}$	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
22,7257	1,09164	26,318	53,07	53,16	+ 0,09
18,0569	1,07129	20,485	52,97	52,95	— 0,02
23,7083	1,09586	27,630	53,20	53,18	— 0,02

Die beobachtete spezifische Rotation stimmt also auch hier ziemlich genau mit der berechneten überein, und ich durfte daher die Glykose wohl als rein und zu den Versuchen geeignet betrachten. Es sei noch bemerkt, dass beim Auflösen von Glykoseanhydrid im Wasser eine erhebliche Wärmeabsorption stattfindet. Wurden in einem Kolben 12 gr pulverisirter wasserfreier Glykose mit 10 cbcm Wasser von der Zimmertemperatur 22,4° übergossen, so sank das eingeführte Thermometer beim Umschütteln der Lösung sofort auf 16,4°; noch nach längerer Zeit konnted urch das Gefühl der Hand wahrgenommen werden, dass noch weitere Wärmemengen absorbirt wurden.

Folgende Gemenge von Rohrzucker und Traubenzucker in wässeriger Lösung sind zur Untersuchung gebracht worden.

	Procentgehalt		d_4^{20}	$\frac{\alpha}{l = 1{,}9992}$	$[\alpha]_D$
	Traubenzucker	Rohrzucker			
1.	19,4899	5,0494	1,09996	30,135	55,832
2.	14,8512	9,8142	1,10104	31,814	58,564
3.	9,8625	14,6552	1,10073	33,062	61,280
4.	4,8915	19,5166	1,10054	34,246	63,783
5.	4,8550	19,5575	1,10056	34,297	63,851

Es wurden nun nach der Methode I die Tabelle I nach der Methede II die Tabelle II berechnet. Das Drehungsvermögen der Bestandtheile wurde aus den beiden Formeln von Tollens ermittelt.

Tabelle I.

	α''', l = 1,9992			$[\alpha]'''_D$		
	beobachtet	berechnet	Differenz	beobachtet	berechnet	Differenz
1.	30,135	30,114	— 0,021	55,83	55,80	— 0,03
2.	31,814	31,726	— 0,088	58,56	58,43	— 0,13
3.	33,062	32,911	— 0,151	61,28	61,10	— 0,18
4.	34,246	34,233	— 0,013	63,78	63,76	— 0,02
5.	34,297	34,265	— 0,032	63,85	63,79	— 0,06

Tabelle II.

	α''', l = 1,9992			$[\alpha]'''_D$		
	beobachtet	berechnet	Differenz	beobachtet	berechnet	Differenz
1.	30,135	30,210	+ 0,075	55,83	55,98	+ 0,15
2.	31,814	31,785	— 0,029	58,56	58,54	— 0,02
3.	33,062	33,015	— 0,047	61,28	61,21	— 0,07
4.	34,246	34,285	+ 0,039	63,78	63,85	+ 0,07
5.	34,297	34,310	+ 0,013	63,85	63,87	+ 0,02

Die nach der Methode I berechneten spezifischen Drehungen und Ablenkungen sind durchgängig niedriger als die durch Beobachtung gefundenen, und zwar ist die Abweichung derselben von einander da am stärksten, wo die beiden Substanzen fast in gleicher Menge vorhanden sind.

Die nach der Methode II berechneten spezifischen Rotationen und Ablenkungen sind theils grösser, theils kleiner als die wirklichen; die Differenz beträgt bei den Ablenkungen im Mittel 0,04° für die Dicke von 2 dcm der Beobachtungschicht. Wendet man also zur Beobachtung ein Saccharimeter an, so wird das beobachtete Drehungsvermögen als völlig übereinstimmend mit dem berechneten angesehen werden dürfen.

II. Lösungen von Rohrzucker und Invertzucker in Wasser.

Diese beiden Zuckerarten, von denen die letztere aus der ersteren durch Behandeln mit Säuren entsteht und nach Dubrunfaut als ein Gemenge gleicher Theile*) Lävulose und Dextrose anzusehen ist, werden schon lange nach dem Verfahren von Clerget**) mittelst des Saccharimeters auf optischem Wege in ihren Lösungen quantitativ bestimmt. Bei der Ausführung dieser Untersuchungen muss man jedoch annehmen, dass die spezifischen Drehungen der Körper constant sind.***)

*) Compt. rendn. 42. 401.
**) Ann. Chem. Phys. (3). 26. 201.
***) Landolt Sitzungsberichte der Königl. preuss. Akademie der Wissensch. 24. November 1887, pg. 20 und 23; und B. XXI, 191.

Durch die zahlreichen Bestimmungen, welche im Laufe der Zeit nach diesem Verfahren ausgeführt worden sind, hat sich gezeigt, dass dasselbe nicht in allen Fällen hinlänglich genaue Resultate zu liefern vermag. Der Grund ist vorzugsweise darin zu suchen, dass der Invertzucker durch die Einwirkung der Säuren Veränderungen erleidet, welche seine spezifische Drehung modificiren. Da diese Fehlerquelle für das Resultat viel bedeutender ist als jede andere, so hat man daher auch die Frage, ob Rohrzucker und Invertzucker in ihrem Drehungsvermögen sich gegenseitig stören, bisher unerörtert gelassen.

Die Veränderlichkeit der spezifischen Drehung des Invertzuckers mit der Concentration der Lösung und der Beobachtungstemperatur wurde von Gubbe*) durch eingehende Versuche ermittelt. Er fand $[\alpha]_D^{20} = -19{,}657 - 0{,}0361\ c$. Die zur Bestimmung des Drehungsvermögens dienende Lösung enthielt stets noch freie Oxalsäure, welche zur Inversion des Rohrzuckers benutzt worden war, die aber keine Einwirkung auf das Rotationsvermögen der Invertzuckerlösung ausüben soll.**)

Um nun Rohrzucker und Invertzucker in einer Lösung zusammen bringen zu können, ohne dass ersterer durch die zur Inversion verwandte Säure oder deren Salze in seiner spezifischen Drehung gestört wird, bedarf es einer vollkommen reinen Invertzuckerlösung, welche ich mir auf folgende Weise herstellte: 71,25 g des chemisch reinen Rohrzuckers wurden in 350 cbcm Wasser gelöst, diese Lösung mit 18,2 cbcm Normalschwefelsäure versetzt und zweieinehalbe Stunde hindurch im Wasserbade auf 65° erhitzt. Darauf wurde die Schwefelsäure mittelst Barytlösung neutralisirt, und dann zur Entfernung des überflüssigen Baryts längere Zeit ein Strom Kohlensäuregases durch die Flüssigkeit geleitet. Sie enthielt nun Bariumcarbonat, Bariumsulfat, Invertzucker und Kohlensäure. Um auch diese zu beseitigen, wurde das Ganze drei Stunden im Wasserbade auf 75° erwärmt, bis keine Gasentwickelung mehr wahrgenommen werden konnte. Hierauf wurde die Lösung in einem Kolben von 500 cbcm filtrirt und der Niederschlag von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Das letzte Waschwasser hinterliess beim Eintrocknen (5 cbcm) in einer Porzellanschale einen schwachen glänzenden Rückstand. Wenn man von diesem kleinen Verluste absieht, so enthielt die zu 500 cbcm aufgefüllte Lösung in 100 cbcm genau 15 gr Invertzucker. Von dieser Flüssigkeit wurden 50 cbcm abgemessen und in ein Kölbchen gebracht, welches bei 20° genau 100,265 cbcm fasste, und zur Marke aufgefüllt, also eine Lösung lieferte, die in 100 cbcm 7,4802 g Invertzucker enthielt. Es wurden drei solcher Lösungen herge-

*) B. XVIII, 20, 57.
**) Ebendaselbst.

stellt und, da die spezifische Rotation frisch bereiteter Invertzuckerlösungen erst mit der Zeit constant wird,*) nach eintägigem Stehen auf ihr Drehungsvermögen geprüft.

Gehalt der Lösungen an Invertzucker in 100 cbcm	$c = 7{,}4802$
Beobachtungstemperatur	$t = 20^0$
Länge der Beobachtungsröhre	$l = 3{,}9995$
Beobachtete Ablenkung	$\alpha_1 = -5{,}829$
	$\alpha_2 = -5{,}839$
	$\alpha_3 = -5{,}834$
Im Mittel	$\alpha = -5.834$
Spezifische Drehung	$[\alpha]_D = -19{,}501$

Aus der Gubbe'schen Formel berechnet man für dieselbe Concentration $[\alpha]_D = -19{,}920$

Nach Beobachtungen von Degener**) und Herfeld***) erleidet der Invertzucker eine Veränderung des Rotationsvermögens, wenn reine säurefreie Lösungen im Vacuum bis zur Syrupdicke eingedampft werden. Ferner zeigt ein solcher Zucker beim Wiederauflösen Rechtsdrehung oder wenigstens schwächere Linksdrehung als die normale. Diesem Umstande ist wohl auch die Abweichung der berechneten spezifischen Drehung von der beobachteten zuzuschreiben. Zu den Untersuchungen wandte ich nun solche Lösungen an, welche in 100,265 cbcm je 50 cbcm der ursprünglichen Invertzuckerlösung und steigende Mengen Rohrzucker enthielten. Dieselben wurden im Wasserbade bei 20^0 auf die Aichmarke eingestellt, dann in kleine Flaschen gefüllt und hierin, fest verkorkt, bis zur Beobachtung aufbewahrt. Letztere geschah am zweiten Tage und wurde bei einem Theil der Lösungen am vierten Tage wiederholt. Die Resultate dieser Beobachtungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Invertzucker c'	Rohrzucker c''	α'''; $l = 1{,}9992$ nach 2 Tagen	α'''; $l = 1{,}9992$ nach 4 Tagen	$[\alpha]_D'''$
1.	7,4802	5,0109	+ 3,704		+ 14,832
1a.	7,4802	5,0109		+ 3,697	+ 14,808
2.	7,4802	5,0195	+ 3,719		14,872
3.	7,4802	10,040	10,322		29,470
3a.	7,4802	10,040		10,339	29,522
4.	7,4802	10,007	10,300		29,463
5.	7,4802	20,031	23,509		42,747
5a.	7,4802	20,031		23,510	42,745
6.	7,4802	20,031	23,503		42,735
7.	7,4802	29,925	36,503		48,816
7a.	7,4802	29,925		36,505	48,818

*) Gubbe B. XVIII 2057.
**) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker Industrie 1886, 349.
***) Ebendaselbst 1887, 908.

Ich habe nun wieder für jede Lösung aus den bekannten spezifischen Drehungsvermögen der Bestandtheile die Ablenkungen und Drehungen der Gemenge berechnet. Für Rohrzucker diente die Landolt'sche Formel, für Invertzucker die Gubbe'sche, wobei jedoch die durch letztere berechneten Werthe von $[\alpha]''$, um 0,419 vermindert wurden.

Tabelle I.

	α'''; l = 1,9992 beobachtet	berechnet	Differenz	$[\alpha]_D'''$ beobachtet	$[\alpha]_D'''$ berechnet	Differenz
1.	+ 3,704	+ 3,725	+ 0,021	+ 14,832	+ 14,919	+ 0,087
1a.	3,697	3,725	+ 0,026	14,808	14,919	+ 0,111
2.	3,714	3,738	+ 0,024	14,872	14,957	+ 0,085
3.	10,322	10,380	+ 0,058	29,470	29,638	+ 0,168
3a.	10,339	10,380	+ 0,041	29,522	29,638	+ 0,116
4.	10,300	10,335	+ 0,035	29,462	29,563	+ 0,100
5.	23,509	23,584	+ 0,075	42,747	42,883	+ 0,136
5a.	23,510	23,584	+ 0,074	42,745	42,883	+ 0,138
6.	23,503	23,584	+ 0,081	42,735	42,883	+ 0,148
7.	36,503	36,588	+ 0,085	48,816	48,933	+ 0,117
7a.	36,505	36,588	+ 0,083	48,818	48,933	+ 0,115

Die berechneten spezifischen Drehungen, sind durchgängig höher als die beobachteten und zwar beträgt die Differenz im Mittel 0,120. Wenn man nun die Rotationen um diese Zahl vermindert. so erhält man corrigirte spezifische Drehungen, welche gute Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zeigen.

Tabelle I corrigirt.

	α'''; l = 1,9992 beobachtet	berechnet	Differenz	$[\alpha]_D'''$ beobachtet	$[\alpha]_D'''$ berechnet	Differenz
1.	3,704	3,696	— 0,008	14,832	14,799	— 0,039
1a.	3,697	3,696	— 0,001	14,808	14,799	— 0,009
2.	3,714	3,708	+ 0,006	14,882	14,837	— 0,045
3.	10,322	10,338	+ 0,016	29,470	29,518	+ 0,048
3a.	10,339	10,338	— 0,001	29,522	29,518	— 0,003
4.	10,300	10,292	+ 0,008	29,463	29,443	— 0,020
5.	23,509	23,519	+ 0,008	42,745	42,763	+ 0,018
5a.	23,510	23,519	+ 0,009	42,747	42,763	+ 0,016
6.	23,503	23,519	+ 0,016	42,735	42,763	+ 0,028
7.	36,503	36,502	— 0,001	48,816	48,813	— 0,003
7a.	36,505	36,502	— 0,003	48,818	48,813	— 0,005

Die nach der Methode II berechneten spezifischen Drehungen und Ablenkungen, welche in der folgenden Tabelle II zusammen-

gestellt sind, weichen noch stärker von den Beobachtungen ab, als die in Tabelle I aufgeführten. Beim Vergleichen der Ablenkungen findet man, dass die Differenz dem Rohrzuckergehalte proportional wächst, woran wir schliessen können, dass für letzteren eine geringere spezifische Drehung in die Rechnung hätte einge-

Tabelle II.

	α'''; l = 1,9992		Differenz	$[\alpha]_D'''$		Differenz
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet	
1.	3,704	3,756	+ 0,052	14,832	15,005	+ 0,173
1a.	3,697	3,759	+ 0,059	14,808	15,005	+ 0,197
2.	3,719	3,769	+ 0,050	14,882	15,083	+ 0,201
3.	10,322	10,448	+ 0,126	29,470	29,825	+ 0,355
3a.	10,339	10,448	+ 0,109	29,522	29,825	+ 0,303
4.	10,300	10,403	+ 0,103	29,463	29,750	+ 0,287
5.	23,509	23,709	+ 0,200	42,745	43,108	+ 0,363
5a.	23,519	23,709	+ 0,199	42,747	43,108	+ 0,861
6.	23,503	23,709	+ 0,206	42,735	43,108	+ 0,373
7.	36,503	36,792	+ 0,289	48,816	49,205	+ 0,389
7a.	36,505	36,792	+ 0,287	48,818	49,205	+ 0,387

führt werden müssen. Aus dem bekannten Rotationsvermögen des Invertzuckers und der beobachteten Ablenkung ermittelt man nun, dass die spezifische Drehung des Rohrzuckers im Mittel um 0,524 niedriger ist, als die aus der Formel hergeleitete.

	$[\alpha]_D''$ nach der Formel	$[\alpha]_D''$ aus der Beobachtung	Differenz
1.	66,622	66,084	— 0,538
1a.	66,622	66,014	— 0,608
2.	66,622	66,130	— 0,492
3.	66,574	66,940	— 0,630
3a.	66,574	66,040	— 0,534
4.	66,574	66,049	— 0,525
5.	66,479	66,000	— 0,479
5a.	66,479	66,004	— 0,475
6.	66,479	65,970	— 0,509
7.	66,384	65,897	— 0,490
7a.	66,384	65,894	— 0,487

Demnach ist zur Berechnung von $[\alpha]_D''$ nicht die Formel $[\alpha]_D = 66{,}669 - 0{,}09545\ c$ sondern

$$[\alpha]_D = 66{,}145 - 0{,}09545\ c$$

anzuwenden, die zu folgender Uebereinstimmung mit den Beobachtungen führt:

Tabelle II corrigirt.

	α''', l = 1,9992 beobachtet	berechnet	Differenz	$[\alpha]_D'''$ beobachtet	berechnet	Differenz
1.	3,704	3,705	+ 0,001	14,832	14,836	+ 0,004
1a.	3,697	3,705	+ 0,008	14,808	14,836	+ 0,028
2.	3,719	3,717	— 0,002	14,882	14,874	— 0,008
3.	10,322	10,337	+ 0,015	29,470	29,513	+ 0,043
3a.	10,339	10,337	— 0,002	29,522	29,513	— 0,009
4.	10,300	10,295	— 0,005	29,463	29,454	— 0,007
5.	23,509	23,493	— 0,012	42,747	42,715	— 0,032
5a.	23,510	23,493	— 0,017	42,743	42,715	— 0,038
6.	23,503	23,493	— 0,010	42,735	42,715	— 0,020
7.	36,503	36,495	— 0,008	48,816	48,804	— 0,012
7a.	36,505	36,495	— 0,010	48,818	48,804	— 0,014

III. Lösungen von Santonin und Campher in Chloroform.

Das spezifische Drehungsvermögen des Santonins ist zuerst von Hesse*) ermittelt worden, welcher bei der Temperatur 15° für Lösungen mit 2 bis 10 g Substanz in 100 cbcm fand $[\alpha]_D = -171{,}5$. Carnelutti**) giebt an $[\alpha]_D = -171{,}37$, während Nasini***) die Formel $[\alpha]_D = -202{,}7 + 0{,}3086\,q$ aufstellt. Das von mir zu den Untersuchungen verwandte Präparat, welches bei 170° schmolz, stimmte in seinem Drehungsvermögen mit den ersten beiden Angaben vollkommen überein.

Procentgehalt der Lösung an Santonin	p = 3,330
Gehalt in 100 cbcm	c = 5,0000
Länge der Beobachtungsröhre	l = 2,000
Beobachtete Ablenkung α	$\alpha = -17{,}134$
Spezifisches Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = -171{,}34$

Ich habe bei dieser Versuchsreihe wiederum mit constanten Concentrationen gearbeitet. Um eine Lösung, welche in 100 cbcm c Gramm enthält, zu bereiten, wurden für das Kölbchen, welches 50,113 cbcm fasste, c.0,50059 g Santonin und c.0,50069 g Campher abgewogen. Dies geschah in einer kleinen gläsernen Abdampfschale, aus der die Substanz dann durch das aus einer Pipette ausfliessende Chloroform mittelst eines Trichters in das Kölbchen gespült wurde. Die Einstellung der Lösungen auf die Aichmarke erfolgte im Wasserbade. Es sind folgende Lösungen untersucht worden.

*) Lieb. Ann. 176, 125.
**) B. XIII. 2210.
***) Landolt und Bernstein Physik. Tabellen 99.

	Santonin c	α l = 2,000	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
1.	5,0000	— 17,134	— 171.34	171,42	+ 0,08
2.	10,0000	— 34,567	172,83	172,67	— 0,16
3.	14,0083	— 48,727	173,58	173'67	+ 0,09

$$[\alpha]_D = -(170{,}17 + 0{,}249\ c)$$

	Campher c	α l = 2,000	$[\alpha]_D$ beobachtet
1.	5	+ 4,196	+ 41,960
2.	20	+ 17,282	+ 43,205

	Santonin c'	Campher c''	α''' l = 2,0000	$[\alpha]'''_D$
1.	5	5	— 12,904	— 64,520
2.	10	5	— 30,307	— 101,020
3.	5	20	+ 0,224	+ 0,448
4.	10	20	— 17,088	— 28,480
5.	14,0083	20	— 31,126	— 45,763

Tabelle I.

	α'''; l = 2,000 beobachtet	α'''; l = 2,000 berechnet	Differenz	$[\alpha]'''_D$ beobachtet	$[\alpha]'''_D$ berechnet	Differenz
1.	— 12,904	— 13,045	— 0,141	— 64,520	— 65,270	— 0,650
2.	— 30,307	— 30,496	— 0,189	— 101,023	— 101,653	— 0,630
3.	+ 0,224	— 0,195	— 0,419	+ 0,448	— 0,390	— 0,838
4.	— 17,088	— 17,913	— 0,825	— 28,480	— 29,855	— 1,375
5.	— 31,126	— 32,243	— 1,116	— 45,763	— 47,402	— 1,639

Tabelle II.

	α'''; l = 2,000 beobachtet	α'''; l = 2,000 berechnet	Differenz	$[\alpha]'''_D$ beobachtet	$[\alpha]'''_D$ berechnet	Differenz
1.	— 12,904	— 12,938	— 0,034	— 64,520	— 64,690	— 0,170
2.	— 30,307	— 30,375	— 0,068	— 101,023	— 101,250	— 0,227
3.	+ 0,224	+ 0,148	— 0,076	+ 0,448	+ 0,297	— 0,151
4.	— 17,088	— 17,285	— 0,197	— 28,480	— 28,809	— 0,329
5.	— 31,126	— 31,445	— 0,319	— 45,763	— 46,232	— 0,469

Auch bei dieser Versuchsreihe stimmen also die berechneten Ablenkungen und spezifischen Drehungen mit den beobachteten

nur sehr wenig überein. Will man in Tabelle II die Differenzen den Rotationsvermögen zur Correction benutzen, so kann man annehmen, dass unabhängig von der Menge des angewandten Camphers, zur spezifischen Drehung des Gemenges 0,032 c′ als Rechtsdrehung hinzuzufügen ist.

Tabelle II corrigirt.

	α'''; l = 2,000 beobachtet	berechnet	Differenz	$[\alpha]_D'''$ beobachtet	berechnet	Differenz
1.	— 12,903	— 12,906	— 0,002	— 64,520	— 64,530	— 0,010
2.	— 30,307	— 30,285	+ 0,022	—101,023	— 100,950	+ 0,073
3.	+ 0,224	+ 0,224	+ 0,000	+ 0,448	+ 0,448	+ 0,000
4.	— 17,088	— 17,093	— 0,005	— 28,480	— 28,489	— 0,009
5.	— 31,126	— 31,140	— 0,014	— 45,763	— 45,784	— 0,021

Um auch die Tabelle I durch die Beobachtung zu corrigiren, soll angenommen werden, dass die schwächere Linksdrehung des Gemisches durch die grössere Rechtsdrehung des Camphers hervorgerufen wird. Ich habe nun aus dem beobachteten Drehungsvermögen der Lösungen und demjenigen des Santonins die Rotationen des Camphers berechnet und in der folgenden Zusammenstellung mit $[\alpha]''_{c'+c''}$ und dem Zusatz „beobachtet" bezeichnet.

	Santonin c′	Campher c″	$[\alpha]_D'''$ beobachtet	$[\alpha]''_{c'+c''}$ beobachtet	$[\alpha]''_{c'+c''}$ berechnet	Differenz
1.	5	5	— 64,52	43,61	43,44	— 0,17
2.	10	5	— 101,02	44,70	44,93	+ 0,23
3.	5	20	+ 0,448	44,71	44,69	— 0,02
4.	10	20	— 28,480	46,20	46,17	— 0,03
5.	14,0083	20	— 45,763	47,37	47,37	+ 0,00

Man sieht, dass für den Campher sehr hohe spezifische Drehungen in die Rechnung einzuführen sind, welche ausserdem mit wachsendem Santoningehalt zunehmen und diesem fast proportional sind. Mittelst der Formel

$$[\alpha]''_{c'+c''} = [\alpha]''_{c''} + 0{,}297\ c'$$

wurden die oben als berechnet aufgeführten Werthe gefunden, welche nun weiter zur Correction von Tabelle I benutzt wurden.

Tabelle I corrigirt.

	α'''; l = 2,000 beobachtet	berechnet	Differenz	$[\alpha]_D'''$ beobachtet	berechnet	Differenz.
1.	— 12,904	— 12,923	0,019	— 64,520	64,615	— 0,095
2.	— 30,307	— 30,287	0,020	—101,023	100,956	+ 0,067
3.	+ 0,224	+ 0,217	0,007	+ 0,448	+ 0,434	— 0,014
4.	— 17,088	— 17,058	0,030	— 28,480	— 28,430	— 0,050
5.	— 31,126	— 31,126	0,000	— 45,763	— 45,763	— 0,000

Die obigen Versuche zeigen, dass weder mit der einen noch mit der anderen Berechnungsart eine genaue Uebereinstimmung mit den Beobachtungen erzielt wird, und dass daher die Anbringung einer Correction erforderlich ist. Ehe wir hier auf die Ursache dieser Abweichungen näher eingehen, will ich hervorheben, dass man zwei Arten der Beeinflussung des Drehungsvermögens einer optisch aktiven Substanz unterscheiden kann. Das Rotationsvermögen eines Körpers K′ wird durch den Körper K″ direkt beeinflusst, wenn die Veränderung desselben durch die direkte Berührung der Moleküle von K′ mit denen von K″ veranlasst wird. In jedem anderen Falle ist die Beeinflussung nur eine indirekte. Die Einwirkungen indifferenter Lösungsmittel auf den aktiven Körper, sowie diejenige zweier reiner aktiver Substanzen auf einander, sind also direkte Beeinflussungen. Die indirekte Beeinflussung erfordert die Anwesenheit eines dritten Körpers K‴, welcher die Moleküle von K′ und K″ umhüllt, und verhindert, dass dieselben mit einander in Berührung treten können. Ein solcher Fall indirekter Beeinflussung bietet sich uns in der Einwirkung der Citronensäure auf Weinsäure dar. Die Veränderung, welche das Drehungsvermögen der Weinsäure in ihren wässerigen Lösungen durch wachsende Mengen Citronensäure erleidet, ist bekanntlich darauf zurückzuführen, dass beide Körper sich nach dem einfachen Verhältniss ihrer Mengen in das Lösungsmittel theilen, was nur dann möglich ist, wenn die Moleküle der Säuren in der Flüssigkeit nicht neben einander gelagert sind. Eine indirekte Beeinflussung ist allgemein eine solche, bei welcher der Körper K″, der selbst optisch aktiv sein kann, dem Körper K′ Lösungsmittel entzieht, so dass letzterer ein Drehungsvermögen zeigt, welches einer höheren Concentration oder einem höheren Procentgehalte entspricht.

Das zweite Rechnungsverfahren nimmt nun an, dass die Einwirkung des zweiten optisch aktiven Körpers auf das Drehungsvermögen des ersten gleich ist derjenigen des Lösungsmittels, welches er verdrängt. Da nun aber jeder Körper, gleichgültig ob aktiv oder inaktiv, dem schon in der Flüssigkeit gelösten Körper Lösungsmittel entzieht, welches er selbst zu seiner Auflösung verbraucht, so muss, wenn diese indirekte Beeinflussung vernachlässigt wird, wie dies hier immer geschieht, zwischen der beobachteten und der berechneten spezifischen Drehung sich eine Differenz ergeben.

Das erste Rechnungsverfahren, welches die indirekte Beeinflussung in einer ganz bestimmten Weise, die sich bei früheren Versuchen als richtig erwiesen hatte, berücksichtigt, liefert aber auch keine befriedigenden Resultate, so dass nun die Frage entsteht: Findet ausser der indirekten Beeinflussung auch noch eine direkte statt, oder ist nur eine andere Vertheilung des Lösungs-

mittels an die beiden Bestandtheile anzunehmen? Ich möchte mich für das letztere entscheiden und zwar auf Grund folgender Betrachtung.

Ein optisch aktiver Körper K' sei in einer inaktiven Flüssigkeit leicht löslich, ein zweiter gleichfalls aktiver Körper K'' sei in demselben Lösungsmittel schwer löslich. Eine gesättigte Lösung des ersten Körpers enthält dann p' Procent der aktiven Substanz und q' Procent des Lösungsmittels, eine gesättigte Lösung des zweiten Körpers enthält p'' Procent des Körpers K'' und q'' Procent des Lösungsmittels. Da nun $p + q = 100$, so ist

$$p' > p'' \text{ und } q' < q''$$

Das Drehungsvermögen des ersten Körpers ist gegeben durch die Formel:

$$[\alpha]' = A_1' + B_1' q'$$

dasjenige des Körpers K'' durch die Formel:

$$[\alpha]'' = A_1'' + B_1'' q''.$$

Mischt man jetzt gleiche Gewichtsmengen beider Lösungen, so enthält dieses Gemisch $\frac{p'}{2}$ Procent von K', $\frac{p''}{2}$ Procent von K'' und $\frac{q' + q''}{2}$ Procent des Lösungsmittels.

Findet bei dieser Vermengung eine Aenderung der Löslichkeit beider Körper statt, so ist dies nur möglich, wenn Moleküle von K' mit solchen von K'' in irgend einer Weise auf einander einwirken, etwa zu einer leichter oder schwerer löslichen Molekularverbindung zusammentreten. Hierdurch würden aber beide eine direkte Beeinflussung auf einander ausüben, und ihr Drehungsvermögen nicht mehr aus der Formel, die nur für die Einwirkung des Lösungsmittels gilt, berechnet werden können. Die spezifische Drehung des Gemenges kann also aus den Rotationen der Bestandtheile nur annähernd ermittelt werden und bedarf einer Correction, welche durch die Beobachtung zahlreicher Lösungen festgestellt werden muss.

Tritt bei der Vermengung beider Lösungen keine Aenderung der Löslichkeit ein, da die Moleküle von K' und K'' von derselben Menge inaktiver Moleküle umgeben bleiben, so kann auch keine Veränderung des spezifischen Drehungsvermögens stattfinden. Die Rotationen der Bestandtheile der dritten Lösung bleiben also dieselben und sind durch die beiden Gleichungen gegeben:

$$[\alpha]'_{\frac{p'}{2}} = A_1' + B_1' q'$$

$$[\alpha]''_{\frac{p''}{2}} = A_1'' + B_1'' q''$$

Nach dem Rechnungsverfahren der Tabelle I sollen aber die Gleichungen bestehen

$$[\alpha]'_{\frac{p'}{2}} = A_1' + B_1' \frac{q' + q''}{2}$$

$$[\alpha]''_{\frac{p''}{2}} = A_1'' = B_1'' \frac{q' + q''}{2}$$

Da nun nach unserer Voraussetzung q' kleiner als q'' ist, so folgt:

$$q' < \frac{q' + q''}{2} \text{ und } q'' > \frac{q' + q''}{2}$$

Die wirkliche spezifische Drehung der Bestandtheile des Gemenges optisch aktiver Substanz kann also nach dem angewandten Verfahren nicht ermittelt werden, da für den leichtlöslichen Körper K' eine Rotation zu bestimmen ist, welche er in einer Lösung zeigt, deren Procentgehalt an optisch aktiver Substanz grösser ist als der Gesammtprocentgehalt der Lösung oder der Gehalt an Lösungsmitteln geringer ist als derjenige der gemischten Lösung; $q' < \frac{q' + q''}{2}$

Für den schwerlöslichen Körper K'' muss ein Drehungsvermögen angenommen werden, welches er in einer Lösung besitzt, deren Procentgehalt an aktiver Substanz kleiner ist als der Gesammtprocentgehalt der gemischten Lösung oder deren Gehalt an Lösungsmittel grösser ist als derjenige der dritten Lösung; $q'' > \frac{q' + q''}{2}$

Das hier vom Procentgehalt Gesagte kann natürlich auch auf Concentrationen übertragen und dann in folgender Form ausgesprochen werden:

„Werden zwei optisch aktive Körper in einer inaktiven Flüssigkeit gelöst, so besitzt der schwerlösliche Körper ein Drehungsvermögen, welches einer geringeren Concentration als der Gesammtconcentration entspricht, der leichtlösliche dagegen ein solches, welches einer höheren Concentration als der Gesammtconcentration angehört.“

Da beim Verdünnen einer mit beiden Bestandtheilen gesättigten Lösung der schwerlösliche Körper um seine Moleküle auch wieder mehr Moleküle des Lösungsmittels ansammeln wird, als der leichtlösliche um die seinigen, so wird obiges Gesetz in seiner ganz allgemeinen Fassung wohl so lange Gültigkeit behalten, als noch die Menge des Lösungsmittels eine Unterscheidung von leichtlöslichen und schwerlöslichen Körpern nöthig macht.

Bei den Lösungen von Campher und Santonin in Chloroform

tritt nun der Unterschied in der Vertheilung des Lösungsmittels besonders deutlich hervor. Wie die Rechnung gezeigt hat, muss, um Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zu erhalten, dem leichtlöslichen Campher ein Drehungsvermögen beigelegt werden, welches er nur in Lösungen von sehr hoher Concentration besitzen kann. Ich glaube daher auch annehmen zu dürfen, dass bei allen von mir untersuchten Lösungen die Abweichungen der berechneten spezifischen Drehungen der Gemenge optisch aktiver Substanzen von den beobachteten nur der unbekannten Vertheilung des Lösungsmittels an die beiden Bestandtheile des Gemenges zuzuschreiben ist, und dass in keinem Falle eine direkte Beeinflussung der Körper auf einander vorgelegen hat. Während man die Lösungen mit einem optisch aktiven und einem inaktiven Körper die Grössen q' und q'' leicht berechnen kann, ist dies bei Lösungen mit zwei optisch aktiven Körpern nicht ausführbar, und man muss sich darauf beschränken, die spezifische Drehung des Gemenges nach einer der gegebenen Rechnungsarten zu ermitteln und für die Abweichungen besondere Correctionsrechnungen aufzustellen.

In Betreff der angeführten Untersuchungen von Hesse und Thomsen ist hier noch zu erwähnen, dass ersterer in sehr verdünnten Lösungen beobachtete und auch hier eine genaue Uebereinstimmung von Rechnung und Beobachtung nicht erhielt, und dass letzterer nur solche Substanzen anwandte, welche durch hochgradige Löslichkeit ausgezeichnet sind. Bei Anwendung von Essigsäure erhielt auch dieser für Lösungen mit mehr als 50 Procent eine Abweichung von dem einfachen Gesetz des Theilungsverhältnisses.

3. Gemenge optisch aktiver Substanzen, welche eine chemische Wirkung auf einander ausüben.

Allgemeines.

In den Kreis der Untersuchungen wurden Auflösungen optisch aktiver Basen in wässerigen optisch aktiven Säuren gezogen; als Basen dienten verschiedene Alkaloide, als Säuren Apfelsäure und Weinsäure. Die Alkaloide verändern, wenn sie mit inaktiven Säuren in Berührung kommen, sehr stark ihr Drehungsvermögen. Oudemans fand bei den Chinialkaloiden*), das wachsende Mengen anorganischer sowohl wie organischer Säuren eine Erhöhung der Rotation veranlassen, welche bei einem bestimmten Verhältniss zwischen Säure und Base ein Maximum erreicht und bei weiterer Vermehrung der Säure wiederum langsam abnimmt. Während bei starken Säuren dieses Maximum sehr bald erreicht wird, bedürfen die sogenannten schwachen Säuren eines grossen Ueberschusses,

*) Liebig's Ann. 182, 51.

um dasselbe erkennen zu lassen. Zur Erklärung dieser Vorgänge nimmt Oudemans an, dass das Alkaloid in seiner Verbindung mit der Säure als saures Salz das Maximum seiner Drehkraft besitzt, dass jedoch bei der Auflösung dieser Salze in Wasser eine Zersetzung in gewissem Maasse eintritt, es bedarf daher zur Wiederherstellung des sauren Salzes eines Ueberschusses der Säure, welcher bei schwachen Säuren sehr gross, bei starken dagegen nur gering sein wird. Die Erscheinung, dass bei weiterem Säurezusatz die spezifische Drehung nicht constant bleibt, sondern fortwährend, wenn auch nur wenig abnimmt, suchte er in zweifacher Weise zu erklären:

1. Die Säuren, die zur Lösung ebenfalls Wasser brauchen, entziehen dasselbe dem Salze, so dass dieses bei steigender Säuremenge in denselben Zustand versetzt wird, als wenn es in einer geringeren Menge Wasser, als vorher gelöst, wäre. Die Veränderung im Drehungsvermögen des Alkaloides wird also vom Maximum ab in demselben Sinne erfolgen, wie bei Vermehrung der Concentration. Dies ist auch in der That der Fall. 2. Da das Drehungsvermögen der Alkaloide in verschiedenen Flüssigkeiten ein anderes ist, so wird, wenn allgemein das Rotationsvermögen derselben in Säuren geringer ist als in Wasser, beim allmählichen Verschwinden des letzteren und dem Ueberhandnehmen der Säure in der Lörung, die Drehung der aktiven Substanz sich verringern. Da beide Einflüsse, Erhöhung durch Salzbildung und Erniedrigung durch Veränderung oder Entziehung des Lösungsmittels, wahrscheinlich sich von Anfang an geltend machen werden, so folgert er daraus, dass den beobachteten Maxima keine scharf begrenzte Bedeutung beizulegen ist.

Auch die aktiven Säuren besitzen bekanntlich in ihren Salzen ein anderes vielfach höheres Drehungsvermögen, und ich durfte daher bei den Auflösungen der Alkaloide in denselben eine starke Veränderung der Rotationen erwarten.

I. Auflösungen von Cinchonin in Aepfelsäure und Wasser.

Da die Aepfelsäure nur schwierig in wägbarer Form herzustellen ist, so bereitete ich mir aus reiner Aepfelsäure eine Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Natronlauge festgestellt wurde. Um 1 cbcm Natronlauge zu neutralisiren, wurden 2,441 cbcm Schwefelsäure, welche in 100 cbcm 3,951 g enthielten, gebraucht. Um 1 cbcm Natronlauge mit Aepfelsäurelösung zu neutralisiren, waren 3,048 cbcm erforderlich. Daraus ergiebt die Rechnung, dass in 100 cbcm Aepfelsäure 8,219 g freie Säure enthalten sind. Mit dieser Lösung wurde das Drehungsvermögen der Aepfelsäure in sehr verdünnteten Lösungen noch einmal bestimmt, und dabei folgende Resultate erhalten.

Aepfelsäure in 100 cbcm	α l = 3,9995	$[\alpha]$	$[\alpha]_D$	Differenz
8,201	— 0,570	— 1,74	— 1,73	+ 0,01
3,261	— 0,263	— 2,02	— 2,03	— 0,01
1,314	— 0,113	— 2,16	— 2,15	+ 0,01

Diese Zahlen sind kleiner als diejenigen, welche Schneider*) für die spezifische Drehung der Aepfelsäure ermittelt hat. Aus meinen Beobachtungen leitet sich die Formel ab.

$$[\alpha]_D = -2{,}23 + 0{,}062\ c$$

welche die obige Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zeigt.

Das Cinchonin, welches zu den Untersuchungen verwandt werden sollte, wurde zunächst in das schwefelsaure Salz übergeführt, und aus der Lösung dann das Alkaloid mit Natronlauge gefällt. Die Flüssigkeit wurde vom Niederschlage abgesaugt, letzterer ausgewaschen und wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Präparat zeigte bei der Prüfung auf sein Drehungsvermögen in absolutem Alkohol bei der Concentration c = 0,5970 $[\alpha]_D^{20} = 223{,}8$. Nach nochmaligem Umkrystallisiren erhielt ich $[\alpha]_D^{20} = 223{,}7$. Oudemans**) giebt für die spezifische Drehung des Cinchonins in absolutem Alkohol (c = 0,5 bis 0,7) $(\alpha)_D^{17} = 223{,}3$. Die Rotationen stimmen also sehr gut mit einander überein.

Zur Herstellung der Lösungen dienten bei dieser und den folgenden Versuchsreihen 50 cbcm Kölbchen mit sehr engem Halse, deren Inhalt zuvor durch Auswiegen mit Wasser genau festgestellt worden war. In das Kölbchen wurde die nöthige Menge des Alkaloides eingewogen und dann die berechnete Menge Säurelösung mittelst einer Messpipette hinzugefügt. Die Auflösung des Alkaloides in der sauren Flüssigkeit erfolgte bei Lösungen mit geringem Säureüberschuss nur sehr langsam, weshalb ich sie durch Eintauchen des Kölbchens in ein Wasserbad von der Temperatur 20°—40° beschleunigte. Nach beendeter Lösung wurde die Flüssigkeit im Wasserbade bei 20° eingestellt und dann fest verkorkt. Die Untersuchung im Polarisationsapparat wurde erst am folgenden Tage vorgenommen.

	Cinchonin c′	Aepfelsäure c″	c′ + c″	Molekülverhältniss 1 : z	α''' l = 3,9995	$[\alpha]_D'''$
I.	0,9788	0,4461	1,4249	1 : 1	+ 8,289	+145,43
II.	0,9773	0,4691	1,4467	1 : 1,054	8,370	144,67
III.	0,9793	1,3480	2,3273	1 : 3,028	9,521	102,27
					l = 2,000	
IV.	0,9773	0,4461	1,4234	1 : 1,002	4,165	145,63
V.	0,9783	0,8888	1,8675	1 : 1,993	4,613	123,51
VI.	0,9770	1,7796	2,7566	1 : 3,997	4,813	87,30

*) Liebig's Ann. 182, 44.
**) Liebig's Ann. 207, 263.

Die Lösungen, welche mehr als ein Molekül Säure auf ein Molekül der Base enthalten, können als Gemenge von freier Aepfelsäuren mit den sauren äpfelsauren Cinchonin betrachtet werden. Nehmen wir an, dass das Drehungsvermögen der Apfelsäure durch das Cinchoninsalz gar nicht oder doch nur so wenig verändert wird, dass man diese Veränderung vernachlässigen kann, so lässt sich mit der Rechnungsmethode II in jedem Falle aus der beobachteten Ablenkung und bekannten Rotation der Aepfelsäure diejenige des Cinchonindimalats $(C_{19}\ H_{22}\ N_2O)\ C_4\ H_6\ O_5$ berechnen.

	Cinchonin-dimalat c_m	Aepfel-säure c_1''	Molekül-verhältniss $1 : z_1$	Aepfel-säure α_1''; $l = 1$ berechnet	α''' $l = 1$ beobachtet	Cichonindimalat α^m $l = 1$	$[\alpha]_D^m$
1.	1,4249	—	—	— 0,0000	+ 2,0722	+ 2,0722	+ 145,43
2.	1,4221	0,0013	1 : 0,002	— 0,0000	2,0825	2,0825	146,44
3.	1,4221	0,0246	1 : 0,054	— 0,0006	2,0922	2,0928	147,13
4.	1,4246	0,4430	1 : 0,993	— 0,0097	2,3065	2,3162	162,58
5.	1,4255	0,9018	1 : 2,028	— 0,0192	2,3802	2,3614	168,30
6.	1,4216	1,3355	1 : 2,997	— 0,0272	2,4065	2,4342	171,16

Das Drehungsvermögen des Cinchoninsalzes nimmt also mit steigendem Säuregehalt zu, doch ist die Zunahme der Säuremenge nicht proportional. Bei der graphischen Darstellung der Rotation nach z_1, der Anzahl Moleküle freier Aepfelsäure, erhält man eine Kurve, aus deren Verlauf man daraus schliessen kann, dass ihr die allgemeine Gleichung $[\alpha] = A + \frac{Bz}{C + z}$ zukommt. Aus den Beobachtungen 1, 4 und 6 wurde daher die Gleichung

$$[\alpha]_D^m = 145{,}43 + \frac{34{,}217\ z_1}{0{,}98832 + z_1}$$

berechnet, welche folgende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zeigt.

	Cinchonin-dimalat Moleküle	Aepfelsäure Moleküle	$[\alpha]_D^m$ beobachtet	$[\alpha]_D^m$ berechnet	Differenz
1.	1	—	145,43	145,43	+ 0,00
2.	1	0,002	146,44	145,50	— 0,94
3.	1	0,054	147,13	147,19	+ 0,06
4.	1	0,993	162,58	162,58	+ 0,00
5.	1	2,038	168,30	168,33	+ 0,03
6.	1	2,997	171,16	171,16	— 0,00

Macht man auch noch die Voraussetzung, dass das Drehungsvermögen der Aepfelsäure, welche mit dem Chinchonin sich zu einem Salze verbunden hat, hierbei unverändert geblieben ist, so kann man ebenso wie bei inaktiven Säuren die Rotation des Alka-

loides berechnen, wie dies in der folgenden Zusammenstellung ausgeführt ist. Aus den Beobachtungen 4 und 6 und dem Mittel von 1, 2 und 3 wurde die Formel abgeleitet:

$$[\alpha]'_D = -3858{,}7 + \frac{4121{,}40\ z}{0{,}012166 + z}$$

	Cinchonin c'	Aepfelsäure c''	Molekülverhältniss 1 : z	Aepfelsäure α'' l = 1	α''' l = 1	Cinchonin α'; l = 1	$[\alpha]'_D$
1.	0,9788	0,4461	1 : 1	— 0,0098	2,0722	2,0820	212,7
2.	0,9773	0,4461	1 : 1,002	— 0,0098	2,0825	2,0923	214,2
3.	0,9773	0,4694	1 : 1,054	— 0,0104	2,0922	2,1026	215,2
4.	0,9787	0,8894	1 : 1,997	— 0,0193	2,3065	2,3258	237,7
5.	0,9793	1,3480	1 : 1,028	— 0,0290	2,3802	2,4092	246,0
6.	0,9770	1,7796	1 : 1,997	— 0,0369	2,4065	2,4437	250,2

	Cinchonin Moleküle	Aepfelsäure Moleküle	$[\alpha]'_D$ beobachtet	$[\alpha]'_D$ berechnet	Differenz
1.	1.	1,	212,7	213,1	+ 0,4
2.	1.	1,002	214,2	213,2	— 1,0
3.	1.	1,054	215,2	215,6	+ 0,6
4.	1.	1,993	237,7	237,7	0,0
5.	1.	3,038	246,0	246,2	+ 0,2
6.	1.	3,997	250,2	250,2	0,0

Man sieht aus dieser Tabelle, dass bei Gegenwart gleich vieler Moleküle Base und Säure, ein geringer Ueberschuss der letzteren eine bedeutende Aenderung des spezifischen Drehungsvermögens des Cinchonins bewirkt, wodurch auch die hier auftretenden grossen Beobachtungsfehler zu erklären sind.

Die beiden Formeln für die spezifische Drehung des freien Cinchonins und für den des Cinchonindimalats können nun auch wiederum dazu benutzt werden, um das Rotationsvermögen der Gesammtmenge optisch aktiver Substanz zu berechnen. Bei Anwendung der letzteren hat man zu beachten, dass die Lösung im Mittel immer 1,423 g Cinchonindimalat und z_1 Moleküle freier Säure also $z_1 \cdot 0{,}4454$ g Aepfelsäure enthielt. Dann ist

$$[\alpha]'''_D = \frac{1{,}423\ [\alpha]^m_D + 0{,}4454\ z_1\ [\alpha]''_D}{1{,}423 + 0{,}4454\ z_1}$$

Setzt man hierin für $[\alpha]^m_D$ und $[\alpha]''_D$ die entsprechenden Formeln ein, so erhält man einen sehr komplicirten Ausdruck, welcher sich in die Form bringen lässt:

$$[\alpha]'''_D = \frac{459{,}22 + 57176\ z_1 - 2{,}173\ z_1^2 + 0{,}0276\ z_1^3}{(3{,}195 + z_1)\ (0{,}9883 + z_1)}$$

Die Uebereinstimmung von Beobachtung und Rechnung ist dann folgende:

	Z_1	$[\alpha]_D'''$ beobachtet	$[\alpha]_D'''$ berechnet	Differenz
1.	0	145,43	145,43	± 0,00
2.	0,002	145,63	145,39	— 0,24
3.	0,054	144,67	144,72	+ 0,05
4.	0,993	123,57	123,57	± 0,00
5.	2,028	102,27	102,20	+ 0,07
6.	2,997	87,30	87,30	± 0,00

Das spezifische Drehungsvermögen des Cinchonins bei Gegenwart von $^1/_2$ Molekül Aepfelsäure, ist $[\alpha]_D = 175{,}0$, und dasjenige des neutralen Cinchoninmalats $[\alpha]_D = 134{,}4$. Für die spezifische Rotation des Cinchoninsalzes der inaktiven Aepfelsäure fand A. Pictet*) bei der Concentration $c = 2{,}2$ bis $c = 3{,}3$ $[\alpha]_D = 141{,}03$ bis 145,23. Nimmt man an, dass dieses Salz das neutrale ist, so ist das Drehungs-Vermögen des darin enthaltenen Cinchonins $[\alpha]_D = 173{,}2$ bis 178,3. Da die inaktive Säure denselben Einfluss auf das Drehungsvermögen des Alkaloides ausüben wird, wie die aktive, so findet man hieraus, dass die aktive Säure in dem Malat das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -33{,}3$ besitzt. Die Zunahme der spezifischen Drehung des Cinchonin bei steigender Säuremenge, ist wohl durch die zunehmende Bildung des sauren Salzes veranlasst, in dem das Chinchonin ein höheres Drehungsvermögen besitzt.

II. Auflösung von Cinchonin in Weinsäure und Wasser.

Die Weinsäure, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren reinster käuflicher Säure erhalten wurde, und nur in verdünnten Lösungen verwandt werden sollte, wurde in einer solchen auf ihr Drehungsvermögen geprüft und

Gehalt in 100 cbcm . . . . . $c = 2{,}4173$
Länge der Beobachtungsröhre . . $l = 3{,}9995$
Beobachtete Ablenkung . . . . . $\alpha = 1{,}428^0$
Spezifische Drehung . . . . . $[\alpha]_D = 14{,}77$

Aus der von H. Landolt gegebenen Formel $[\alpha]_D = 15{,}06 - 0{,}131\,c$ berechnet man für obige Lösung $[\alpha]_D = 14{,}75$. Es wurden Lösungen mit sehr wechselndem Chinchonin- und Weinsäuregehalt untersucht. Sieht man diese Flüssigkeiten als Auflösung von Cinchonin in Weinsäure an, und setzt voraus, dass das Drehungsvermögen der letzteren durch die Aufnahme des Alkaloides und Bildung von Salzen mit denselben nicht geändert wird, so kann man wiederum

*) B. XIV. 2649.

	Cinchonin c′	Weinsäure c″	Molekülverhältniss 1 : z	c′ + c″	α''' l = 3,9995	$[\alpha]'''_D$
1.	1,7268	0,8811	1 : 1	2,6086	+ 17,492	+ 167,64
2.	1,4621	0,7912	1 : 1,063	2,2533	15,018	166,62
3.	0,5846	0,3165	1 : 1,063	0,9011	5,995	166,31
4.	2,0450	1,5692	1 : 1,5040	3,6142	22,266	154,02
5.	1,4282	1,0974	1 : 1,5032	2,5256	15,545	153,97
6.	0,5713	0,4389	1 : 1,5032	0,9002	6,235	154,35
7.	2,9380	3,1774	1 : 2,2211	6,1154	32,966	134,78
8.	1,1752	1,2710	1 : 2,1211	2,4462	13,272	135,95
9.	1,9587	3,1774	1 : 3,1790	5,1361	22,948	111,72
10.	0,7835	1,2710	1 : 3,1790	2,0545	9,256	112,63
11.	0,3134	0,5134	1 : 3,1790	0,8217	3,711	113,08
12.	0,9770	2,1172	1 : 4,2470	3,0942	5,916	95,59

aus dem beobachteten Ablenkungswinkel des Gemisches und dem berechneten der Weinsäure diejenige des Chinchonins finden, aus welchen dann leicht das Drehungsvermögen desselben sich ergiebt.

	Cinchonin c′	Weinsäure c″	Molekülverhältniss 1 : z	α'' l = 1	α''' l = 1	α' l = 1	$[\alpha]'_D$
1.	1,7268	0,8811	1 : 1	0,1332	+ 4,3731	+ 4,2399	+ 245,6
2.	1,4621	0,7912	1 : 1,063	0,1182	3,7550	3,6368	249,3
3.	0,5846	0,3165	1 : 1,063	0,0477	1,4989	1,4515	248,4
4.	2,0450	1,5692	1 : 1,0540	0,2332	5,5679	5,3340	260,5
5.	1,4282	1,0972	1 : 1,5031	0,1631	3,8868	3,7237	260,8
6.	0,5713	0,4389	1 : 1,5031	0,0658	1,5590	1,4932	261,3
7.	2,9380	3,1774	1 : 2,1211	0,4641	8,2420	7,7780	264,8
8.	1,1752	1,2710	1 : 2,1211	0,1961	3,3260	3,1299	266,3
9.	1,9587	3,1774	1 : 3,1790	0,4630	5,7378	5,2748	269,3
10.	0,7835	1,2710	1 : 3,1790	0,1890	2,3143	2,1253	271,0
11.	0,3134	0,5134	1 : 3,1790	0,0767	0,9270	0,8503	271,3
12.	0,9770	2,1172	1 : 4,2470	0,3122	2,9580	2,6458	270,9

Um die Zunahme der spezifischen Drehung des Alkaloides mit wachsender Säuremenge berechnen zu können, müssen wir solche Beobachtungen wählen, welche einen gleichen Cinchonin-gehalt haben. Setzt man zu diesem Zweck die Veränderung der Rotation derjenigen der Concentration des Alkaloides proportional, so erhält man für Lösungen mit 0,98 g und 1,72 g Cinchonin in 100 cbcm. folgende Zahlen.

	Molekülverhältniss 1 : z	$[\alpha]'_D$ beobachtet c′ = 0,98	$[\alpha]'_D$ berechnet c′ = 0,98	Differ.	$[\alpha]'_D$ beobachtet c′ = 1,72	$[\alpha]'_D$ berechnet c′ = 1,72	Differ.
I.	1 : 1	—	244,8	—	245,6	246,3	— 0,7
II.	1 : 1,063	248,8	248,6	— 0,2	249,5	249,5	0,0
III.	1 : 1,5032	261,1	261,1	0,0	260,7	260,7	0,0
IV.	1 : 2,1211	266,4	266,4	0,0	265,8	265,8	0,0
V.	1 : 3,1790	270,6	269,5	— 0,9	269,4	268,9	— 0,5
VI.	1 : 4,2970	270,9	270,9	0,0	—	270,3	—

Für $c' = 0{,}98$ wurde aus III, IV und V die Formel berechnet

$$[\alpha]'_D = 293{,}84 - \frac{19{,}705\ z}{z - 0{,}5982}$$

Für $c' = 1{,}72$ wurde aus II, III und IV die Formel berechnet

$$[\alpha]'_D = 295{,}64 - \frac{22{,}02\ z}{z - 0{,}5551}$$

Mittelst dieser beiden Ausdrücke wurde in der folgenden Zusammenstellung das Rotationsvermögen des Cinchonins bei verschiedener Concentration und wachsender Säuremenge berechnet.

z. Moleküle Säure auf ein Molekül Alkaloid	Spezifische Drehung des Cinchonins.			
	$c' = 0{,}5$	$c' = 1{,}0$	$c' = 1{,}5$	$c' = 2{,}0$
1,0	+243,9	+244,8	+245,8	+246,7
1,5	261,3	261,0	260,8	260,6
2,0	266,1	265,7	265,3	264,9
2,5	268,4	267,9	267,5	267,1
3,0	270,0	269,2	268,3	267,5
4,0	271,1	270,6	270,2	269,8

Während das Drehungsvermögen bei Gegenwart von einem Molekül Säure mit der Concentration zunimmt, vermindert es sich bei einem grösserem Gehalte derselben mit wachsender Concentration. Bei den sogenannten starken anorganischen Säuren beobachtete Hesse*) stets nur Abnahme des Drehungsvermögens mit der Concentration. Da nun das Cinchonin bei Gegenwart von nur einem halben Moleküle Weinsäure ein noch geringeres Drehungsvermögen besitzt, als in den vorliegenden Lösungen, welches aber mit der Formel nicht berechnet werden kann, so geht aus der Abnahme der spezifischen Drehung desselben hervor, dass die durch die steigende Verdünnung veranlasste Dissociation des schon zum Theil gebildeten sauren Salzes in neutrales Salz und freie Säure eine Verminderung des Rotationsvermögens bewirkt, welche grösser ist, als die durch die Zunahme des Lösungsmittels bewirkte Erhöhung desselben.

Wie bei der Aepfelsäure so wurde auch hier das Drehungsvermögen des sauren Cinchoninsalzes für jede Lösung berechnet, die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

*) Liebigs Ann. 176, 230.

	Cinchonin ditartrat $c^{tar.}$	Weinsäure c''_1	Molekülverhältniss $1 : z.$	Weinsäure α_1, $l = 1$ berechnet	α''' $l = 1$	Cinchoninditartrat α'_1 $l = 1$	$[\alpha]_D^{tar.}$
1.	2,6086	—	—	—	+ 4,3731	+ 4,3731	+ 167,64
2.	2,2081	0,0452	1 : 0,0063	0,0067	3,7550	3,7483	169,75
3.	0,8829	0,0181	1 : 0,0063	0,0027	1,4989	1,4962	169,47
4.	3,0883	0,5291	1 : 0,5040	0,0778	5,5672	5,4892	177,74
5.	2,1470	0,3781	1 : 0,5031	0,0563	3,8868	3,8305	178,41
6.	0,8588	0,1514	1 : 0,5031	0,0226	1,5590	1,5364	178,89
7.	4,4360	1,6794	1 : 1,1211	0,2451	8,2428	7,9977	180,25
8.	1,7744	0,6718	1 : 1,1211	0,1003	3,3190	3,2197	181,45
9.	2,9580	2,1781	1 : 2,1790	0,3180	5,7378	5,4198	183,22
10.	1,1832	0,8712	1 : 2,1790	0,1298	2,3143	2,1845	184,55
11.	0,4732	0,3485	1 : 2,1790	0,0522	0,9270	0,8748	184,87
12.	1,4755	1,6187	1 : 3, 247	0,2407	2,9580	2,7173	184,33

Eine Lösung, welche im 100 cbcm 1,48 Cinchoninditartrat Säure also folgende spezifische Drehungen.

	Moleküle Cinchonin-ditratrat.	Moleküle Weinäure	$[\alpha]_D^{tar.}$ beobachtet	$[\alpha]_D^{tar}$ berechnet	Differenz
I.	1	0,	—	+ 166,52	—
II.	1	0,0630	+ 169,60	169,60	0,00
III.	1	0,0531	178,65	178,27	— 0,38
IV.	1	1,1211	181,62	181,62	0,00
V.	1	2,1790	184,21	183,58	— 0,63
VI.	1	3,2370	184,33	184,33	0,00

Aus II, III und VI wurde die Formel berechnet

$$[\alpha]_D = 166{,}52 + \frac{19{,}675\, z_1}{0{,}3396 + z_1}$$

Das in wässeriger Weinsäure gelöste Cinchonin zeigt also in seinem Drehungsvermögen gegen steigende Mengen der Säure ein ähnliches Verhalten wie in den Auflösungen der linksdrehenden Aepfelsäure. Ein Unterschied ist nur in sofern vorhanden, als wir hier nicht im Stande sind das Drehungsvermögen des Alkaloides im neutralen Salze zu berechnen.

III. Auflösungen von Strychnin in Weinsäure und Wasser.

Nach den Angaben von Oudemans*) besitzt das Strychnin bei der Concentration $c = 0{,}91$ in wasserhaltigem Alkohol das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -128$. Das von mir zu den Untersuchungen verwandte Alkaloid zeigte den richtigen Schmelzpunkt 234°. Strychnin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur

*) Lieb. Ann. 166, 76.

schwierig in überschüssiger Säure auf, in der Wärme ist es darin leichtlöslich. Eine solche Lösung bleibt auch beim Erkalten längere Zeit völlig klar und scheidet das schwerlösliche saure Salz erst beim Umschütten in ein anderes Gefäss aus. Es sind nur die Drehungsvermögen zweier sehr verdünnter Lösungen bestimmt worden.

	Strychnin c'	Weinsäure c''	Molekülverhältniss $1 : z$	α''' $l = 3{,}9995$	$[\alpha]'''_D$
1.	0,2039	0,0930	1 : 1,0150	— 0,184	— 15,0
2.	0,2051	0,3338	1 : 3,6236	— 0,042	— 1,2

Hieraus berechnet man für das freie Strychnin

	Strychnin c'	Weinsäure c''	Molekülverhältniss $1 : z$	α'' $l = 1$	α''' $l = 1$	α' $l = 1$	$[\alpha]'_D$
1.	0,2039	0,0930	1 : 1,0150	0,0139	— 0,0460	— 0,0599	— 29,38
2.	0,2051	0,3338	1 : 3,6236	0,0501	— 0,0105	— 0,0606	— 29,55

Für das Strychninditartrat $(C_{21}\ H_{22}\ N_2\ O_2)\ C_4\ H_6\ O_6$ ergiebt sich

	Strychnin ditartrat $c^{tar.}$	Weinsäure c''_1	Molekülverhältniss $1 : z_1$	α''_1 $l = 1$	α''' $l = 1$	$\alpha^{tar.}$ $l = 1$	$[\alpha]_D^{tar.}$
	0,2955	0,0014	1 : 0,015	+ 0,0002	— 0,0460	— 0,0462	— 15,64
	0,2973	0,2416	1 : 2,6236	+ 0,0361	— 0,0106	— 0,0466	— 15,67

Die Zunahme des Drehungsvermögens des Strychnins bei wachsendem Säuregehalt der Lösung ist also ganz unbedeutend. Auch in seinen Verbindungen mit inaktiven Säuren z. B. Schwefelsäure zeigt dieses Alkaloid in wässriger Lösung eine sehr geringe spezifische Rotation, wie durch die Untersuchung einer Lösung festgestellt wurde, welche auf 1 Molekül des Alkaloides 1 Molekül dieser Säure enthielt.

Strychningehalt in 100 cbcm $c =$ 0,2021
Länge der Beobachtungsröhre $l = -3{,}9995$
Beobachtete Ablenkung $\alpha = -0{,}277$
Spezifische Drehung des freien Alkaloides $[\alpha]_D = -34{,}1$

IV. Auflösungen von Narkotin in Weinsäure und Wasser.

Das spezifische Drehungsvermögen des Narkotins ist zuerst von Hesse*) ermittelt worden, welcher fand, dass dieses Alkaloid in Alkohol und Chloroform im freien Zustande linksdrehend, in

*) Liebigs Ann. 176, 192.

seiner Verbindung mit Salzsäure dagegen rechtsdrehend ist. Er giebt an $[\alpha]_D = -185$ für $c = 0{,}74$ in 95 volumenprocentigen Alkohol. Bei dem salzsauren Narkotin wurden folgende Rotationen beobachtet.

Moleküle Narkotin	Moleküle Salzsäure	Lösungsmittel	Concentration	$[\alpha]_D$
1	2	Wasser	2	+ 47,0
1	10	„	2	+ 50,0
1	2	„	5	+ 46,0
1	2	Alkohol von 95 Vol. Proc.	2	+104,5

Bei der Prüfung auf sein Drehungsvermögen zeigte das zu meinen Versuchen verwandte Alkaloid in absolutem Alkohol eine etwas grössere Rotation als die oben angegebene.

Länge der Beobachtungsröhre $l = 3{,}9995$
Narkotingehalt in 100 cbcm. $c = 0{,}3936$
Beobachtete Ablenkung $\alpha = -2{,}977$
Spezifische Drehung $[\alpha]_D = -189{,}2$

Da das Narkotin in Weinsäure schwerlöslich ist, so wurden nur zwei Lösungen mit gleichem Molekularverhältnis untersucht und daraus auch wieder das Drehungsvermögen des freien Narkotin und das des Narkotinditartrats (C_{22} H_{25} NO_7) C_4 H_6 O_6 berechnet.

	Narkotin c′	Weinsäure c″	Molekülverhältnis 1 : z	α''' l = 3,9995	$[\alpha]'''_D$
1.	0,7334	0,7398	1 : 2,729	+ 1,976	+ 33,54
2.	0,2934	0,2954	1 : 2,729	+ 0,814	+ 34,50

	Narkotin c′	Weinsäure c″	Molekülverhältnis 1 : z	α'' l = 1	α''' l = 1	α'' l = 1	$[\alpha]''_D$
1.	0,7334	0,7398	1 : 2,729	0,1108	0,4740	0,3832	52,15
2.	0,2934	0,2954	1 : 2,729	0,0440	0,2035	0,1595	54,12

	Narkotintartrat $c^{tar.}$	Weinsäure c_1''	Molekülverhältnis 1 : z_1	α_1'' l = 1	α''' l = 1	α^{tar} l = 1	$[\alpha]_D^{tar.}$
1.	0,9998	0,4734	0,0708	1 : 1,729	0,4832	0,4232	42,33
2.	0,1894	0,1894	0,0290	1 : 1,729	0,1595	0,1745	43,55

Das Narkotin zeigt also in seiner Verbindung mit Weinsäure ein etwas grösseres Drehungsvermögen, als in derjenigen mit Salzsäure, doch nimmt in beiden Fällen die Rotation mit steigender Concentration ab.

Da es wünschenswerth erschien, ein Gemenge von Weinsäure und weinsauren Salzen auch in einer anderen indifferenten Flüssigkeit auf sein Drehungsvermögen zu prüfen, so habe ich auch einige Auflösungen in 97 volumenprocentigem Alkohol untersucht.

Das Drehungsvermögen der Weinsäure in diesem Lösungsmittel wurde durch folgende sieben Versuche festgestellt:

	Weinsäure c	α l = 3,9995	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
1.	16,365	+ 2,412	+ 3,690	+ 3,704	+ 0,014
2.	16,253	2,416	3,719	3,707	— 0,012
3.	5,236	0,837	4,00	4,03	+ 0,03
4.	4,353	0,711	4,09	4,07	— 0,02
5.	2,250	0,380	4,22	4,18	— 0,04
6.	2,177	0,364	4,18	4,19	+ 0,01
7.	1,779	0,298	4,19	4,23	+ 0,04

$$[\alpha]_D = 4{,}33 - 0{,}06805\ c + 0{,}0018253\ c^2$$

Die Formel gestattet, die Rotation der Weinsäure in Lösungen von c = o bis c = 18,71 zu berechnen; für grössere Concentrationen ist sie nicht verwendbar, da sie bei c = 18,71 ein Minimum zeigt. Bei mittleren Concentrationen liefert auch $[\alpha]_D = 4{,}27 - 0{,}03466\ c$ genügend genaue Resultate.

Von den beim Behandeln von Weinsäure mit kochendem absoluten Alkohol entstehenden Aethylestern besitzt der Weinsäurediäthylester in Alkohol das Drehungsvermögen*)

$$[\alpha]_D = 8{,}409 + 0{,}0187\ q$$

In wasserhaltigem Alkohol ist die Bildung dieser Ester, in denen die Weinsäure ein höheres Drehungsvermögen besitzt, höchstens in concentrirten Lösungen zu erwarten, doch scheinen sie sich auch hier nur schwer zu bilden. Lösung 2, welche vor der Untersuchung erwärmt worden war, zeigte, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, eine spezifische Drehung, welche nur so wenig von der einer anderen gleicher Concentration abweicht, dass der Unterschied sehr leicht durch einen Beobachtungsfehler veranlasst sein kann.

V. Auflösungen von Narkotin in Weinsäure und Alkohol.

Die Darstellung der Lösungen geschah wie früher. Die hohe spezifische Drehung des Narkotins gestattet Lösungen mit geringem Alkaloidgehalt anzuwenden und daher auch die Veränderlichkeit der Rotation bei Gegenwart eines grossen Säureüberschusses festzustellen, Es wurden folgende Lösungen untersucht.

*) Landolt. Optisches Drehungsvermögen pag. 84.

	Narkotin c′	Weinsäure c″	Molekülverhältniss 1 : z	c′ + c″	α‴ l = 3,9995	[α]‴D
1.	0,3943	0,0714	1 : 0,5	0,4657	— 2,018	— 107,32
2.	0,3973	0,1441	1 : 1	0,5414	— 1,4147	— 65,29
3.	0,3964	0,2876	1 : 2	0,6840	— 0,5310	— 19,41
4.	0,3984	0,5804	1 : 4,010	0,9788	+ 0,5585	+ 13,75
5.	0,3976	1,1560	1 : 8	1,5536	+ 1,5994	+ 25,71
6.	0,3946	2,3134	1 : 16	2,7110	+ 2,456 l = 2	+ 22,66
7.	0,3990	9,2748	1 : 64	9,6738	+ 2,047	+ 10,62
8.	0,3970	18,3180	1 : 128	18,7150	+ 5,565	+ 7,434

Hieraus ergeben sich für das freie Narkotin und das Tartrat folgende Werthe der spezifischen Rotationen:

	Narkotin c′	Weinsäure c″	Molekülverhältniss 1 : z	α″ l = 1	α‴ l = 1	α′ l = 1	[α]′D
1.	0,3943	0,0741	1 : 0,5	+ 0,0031	— 0,5045	— 0,5075	— 129,0
2.	0,3973	0,1441	1 : 1	0,0062	— 0,3538	— 0,3600	— 90,6
3.	0,3964	0,2876	1 : 2	0,0123	— 0,1328	— 0,1445	— 36,5
4.	0,3984	0,5804	1 : 4	0,0249	+ 0,1396	+ 0,1147	+ 28,8
5.	0,3976	1,1560	1 : 8	0,0470	+ 0,3998	+ 0,3528	+ 88,7
6.	0,3976	2,3134	1 : 16	0,0967	+ 0,6140	+ 0,5173	+ 130,1
7.	0,3990	9,2748	1 : 64	0,3574	+ 1,0280	+ 0,6700	+ 168,0
8.	0,3970	18,3180	1 : 128	0,6761	+ 1,3910	+ 0,7179	+ 180,1

Aus den Beobachtungen 2, 4 und 6 wurde für das freie Narkotin die Formel hergeleitet.

$$[\alpha]_D = -182{,}4 + \frac{372{,}3\,z}{3{,}0614 + z}$$

	Narkotinditartrat $c^{tar.}$	Weinsäure c''_1	Molekülverhältniss $1 : z_1$	α''_1 l = 1	α‴ l = 1	$\alpha^{tar.}$ l = 1	$[\alpha]_D^{tar.}$
2.	0,5417	—	—	—	— 0,3538	— 0,3538	— 65,29
3.	0,5404	0,1426	1 : 1	+ 0,0061	— 0,1328	— 0,1381	— 25,60
4.	0,5431	0,4351	1 : 3,010	+ 0,0185	+ 0,1396	+ 0,1211	+ 22,30
5.	0,5420	1,0116	1 : 7	+ 0,0411	+ 0,3998	+ 0,3587	+ 66,19
6.	0,5420	2,1690	1 : 15	+ 0,0903	+ 0,6140	+ 0,5237	+ 96,63
7.	0,5439	9,1299	1 : 63	+ 0,3518	+ 1,0280	+ 0,6762	+ 124,32
8.	0,5411	18,1739	1 : 127	+ 0,6708	+ 1,3190	+ 0,7202	+ 133,10

Aus den Beobachtungen 2, 4 und 6 ergab sich die Formel:

$$[\alpha]_D = -65{,}29 + \frac{205{,}7\,z_1}{4{,}068 + z_1}$$

Die Uebereinstimmung der aus der Beobachtung berechneten spezifischen Drehungen mit den durch die Formeln berechneten zeigt folgende Zusammenstellung:

	Narkotinditartrat				Narkotin			
	z_1	$[\alpha]_D^{tar.}$ beobacht.	$[\alpha]_D^{tar.}$ berech.	Differenz	z.	$[\alpha]'$ beobacht.	$[\alpha]'$ berech.	Differenz
1.	—	—	—	—	0,5	— 129,0	— 131,1	— 2,1
2.	0	— 65,3	— 65,3	± 0,00	1	— 90,6	— 90,6	± 0,0
3.	1	— 25,6	— 24,8	+ 0,8	2	— 36,5	— 35,3	+ 1,2
4.	3,010	+ 22,3	+ 22,3	± 0,0	4,010	+ 28,8	+ 28,8	± 0,0
5.	7	+ 66,2	+ 64,8	— 1,4	8	+ 88,7	+ 86,2	— 2,5
6.	15	+ 96,6	+ 96,6	± 0,0	16	+ 130,1	+ 130,1	± 0,0
7.	63	+ 124,3	+ 127,9	+ 3,6	64	+ 168,0	+ 172,7	+ 4,7
8.	127	133,9	+ 133,9	+ 0,8	128	+ 180,1	— 181,2	+ 1,1

Die stellenweise beträchtliche Abweichung der Beobachtung von der Berechnung dürfte zum Theil dadurch veranlasst sein, dass nicht alle Beobachtungen bei der Ermittelung der Constanten gleichzeitig berücksichtigt werden konnten; doch ist auch möglich, dass für die sehr complicirten Vorgänge in der Lösung die Formel überhaupt nicht ausreichend ist. Setzt man in die für freies Narkotin geltende Gleichung $z = 0$ ein, so muss dieselbe das Rotationsvermögen des Alkaloides bei Abwesenheit von Säure ergeben; die so ermittelte Drehung $[\alpha]_D = -182{,}4$ ist bedeutend geringer, als die in absolutem Alkohol beobachtete $[\alpha]_D = -189{,}2$. Auch dieser Unterschied dürfte vorzugsweise durch die Unzulänglichkeit der Formel veranlasst sein. Der Uebergang der Linksdrehung des Gemisches in Rechtsdrehung ist unzweifelhaft darauf zurück zu führen, dass die Lösung ausser freier Weinsäure und weinsaurem Narkotin auch noch freies Narkotin enthält, und dass die Bildung des mit grosser Rechtsdrehung begabten Alkaloidsalzes erst beim allmählichen Ueberhandnehmen der Säure stattfindet.

VI. Auflösungen von Hyoscyamin in Weinsäure und Alkohol.

Ueber das spezifische Drehungsvermögen des Hyoscyamins, für welches Ladenburg angiebt $[\alpha]_D = -14{,}5$, hat Will*) kürzlich Beobachtungen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass für Lösungen in absolutem Alkohol im Mittel $[\alpha]_D = -20.97$ ist. Da letzterer gleichzeitig nachwies, dass das Hyoscyamin durch Alkalien leicht in das isomere Atropin übergeführt wird, welches nur ein geringes Drehungsvermögen, etwa $[\alpha]_D = -2{,}0$ besetzt,**) so ist es höchst wahrscheinlich, dass die von Ladenburg angewandte

*) B. XXI. 1717.
**) B. XXI. 2795.

Substanz nicht reines Hyoscyamin gewesen ist, sondern etwas Atropin enthalten hat. Die Beobachtungen von Will lassen jedoch die Veränderung der spezifischen Drehung mit steigender Concentration nur unvollkommen erkennen, und ich habe daher die Gelegenheit benutzt, um die hier noch vorhandene Lücke auszufüllen. Das Hyoscyamin, welches ich zu den Versuchen verwandte, verdanke ich der chemischen Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering in Berlin. Um die dem Präparat anhaftende Feuchtigkeit zu beseitigen, wurde dasselbe einige Stunden im Luftbade getrocknet. Sein Schmelzpunkt stimmte darnach mit dem von Will beobachteten überein.

	Hyoscyamin p	Hyoscyamin c	Dichte d_4^{20}	α l=2	$[\alpha]_D$ beobacht.	$[\alpha]$ berechn.	Differ.
1.	1,4070	1,1162	0,79329	— 0,234	— 20,98	— 21,03	+ 0,05
2.	2,3933	1,9060	0,79662	— 0,392	— 20,53	—	—
3.	4,3904	3,5176	0,80120	— 1,486	— 21,12	— 21,07	— 0,05
4.	4,6045	3,6954	0,80218	— 1,548	— 20,95	— 21,07	+ 0,12
5.	8,1595	6,6282	0,81122	— 2,802	— 21,14	— 21,12	— 0,02
6.	9,0885	7,4069	0,81496	— 3,139	— 21,17	— 21,13	— 0,04
7.	10,6207	8,2941	0,81818	— 3,510	— 21,18	— 21,14	— 0,04
8.	12,4296	10,2585	0,82540	— 4,355	— 21,23	— 21,17	— 0,06
9.	14,5690	12,1222	0,83139	— 5,133	— 21,17	— 21,20	— 0,03

Die Veränderung der Rotation des Hyoscyamins mit steigender Concentration in absolutem Alkohol*) lässt sich darstellen durch die Gleichung:

$$[\alpha]_D = — (21{,}016 + 0{,}0154\ c)$$

Die Lösung 8 wurde auch bei der Temperatur 29° untersucht:

t°	d_4^t	c	α, l=2	$[\alpha]_D$	$\frac{\alpha^{29}\ 100}{p.d_4^{20}.l}$
20°	0,82540	10,258	— 4,355	— 21,23	
29°	0,81603	10,142	— 4,192	— 21,14	— 20,43

Die spezifische Drehung nimmt also bei einer Temperaturerhöhung von 9° um — 0,09 ab, für 1° mithin um 0,01. Wird eine bei 20° bereitete Lösung bei einer etwas höheren Temperatur auf ihr Drehungsvermögen geprüft, so findet man dies für 9° um 0,80 zu niedrig, oder für je 1° um 0,09. Dieser Unterschied ist wesentlich durch die Ausdehnung der alkoholischen Lösung bedingt. Durch eine inaktive Säure wird das Rotationsvermögen des Alkaloides erhöht, wie aus folgendem Versuche mit Oxalsäure hervorgeht:

Hyoscyamin c'	Oxalsäure c''	Dichte d_4^{20}	Molekülverhältniss	α l=2	$[\alpha]'_D$
1,8704	0,8078	0,80204	1:1	— 1,116	— 29,83

*) B XXI. 2784.

Die Veränderung der spezifischen Drehung des Hyoscyamins durch rechtsdrehende Weinsäure wurde in 7 verschiedenen Lösungen dieser Substanzen in Alkohol von 97 Volumenprocenten vorgenommen:

	Hyoscyamin		Weinsäure		Molekülverhältniss	d_4^{20}	α'''	$[\alpha]'''_D$
	p'	c'	p''	c''	1 : z		l = 2	
1.	2,4349	1,9548	0,6300	0,5061	1 : 0,5	0,80326	— 0,230	— 4,67
2.	2,4844	1,9955	0,6437	0,5171	1 : 0,5	0,80326	— 0,244	— 4,86
3.	2,6632	2,1550	1,3780	1,1170	1 : 1	0,80886	— 0,304	— 4,64
4.	2,4566	1,9903	2,5644	2,0777	1 : 2	0,81018	— 0,302	— 3,71
5.	2,8403	2,3715	7,3559	6,1441	1 : 5	0,83496	— 0,269	— 1,57
6.	2,1030	1,7912	10,8940	9,2787	1 : 10	0,85171	+ 0,029	+ 0,26
7.	1,8456	1,6473	19,9220	17,0634	1 : 20	0,89250	+ 0,418	+ 1,56

Zunächst habe ich auch hier wieder das Drehungsvermögen der Weinsäure als constant betrachtet und aus den beobachteten Ablenkungen die Rotation des Alkaloides berechnet. Aus der

	Hyoscyamin	Weinsäure	Molekülverhältniss	α''	α'''	α'	$[\alpha]'_D$
	c'	c''	1 : z	l = 1	l = 1	l = 1	
1.	1,9548	0,5061	1 : 0,5	+ 0,0217	— 0,115	— 0,1367	— 6,92
2.	1,9955	0,5171	1 : 0,5	0,0220	— 0,122	— 0,1440	— 7,22
3.	2,1550	1,1170	1 : 1	0,0474	— 0,153	— 0,2004	— 9,30
4.	1,9903	2,1777	1 : 2	0,0872	— 0,151	— 0,2382	— 11,96
5.	2,3715	6,1441	1 : 5	0,2476	— 0,1345	— 0,3721	— 15,70
6.	1,7912	9,2787	1 : 10	0,3675	+ 0,0145	— 0,3530	— 19,66
7.	1,6473	19,9220	1 : 20	0,6286	+ 0,2090	— 0,4196	— 25,46

Zusammenstellung ersieht man, dass eine geringe Säuremenge, und zwar diejenige, welche zur Bildung des neutralen Salzes nothwendig ist, die spezifische Drehung des Hyoscyamins sehr stark vermindert, und dass bei weiterem Zusatz die ursprüngliche Rotation der Base nicht nur wiederhergestellt, sondern auch noch vergrössert wird. Ein solches Verhalten ist höchst unwahrscheinlich. Nimmt man das Drehungsvermögen des Alkaloides als constant an, so berechnet man für dasjenige der Weinsäure folgende Zahlen:

	Hyoscyamins	Weinsäure	Molekülverhältniss	α''	α'''	α''	$[\alpha]''_D$
	c'	c''	1 : z	l = 1	l = 1	l = 1	
1.	1,9548	0,5061	1 : 0,5	— 0,4102	— 0,115	+ 0,2952	+ 58,33
2.	1,9955	0,5171	1 : 0,5	0,4296	— 0,122	+ 0,3076	+ 59,41
3.	2,1550	1,1170	1 : 1	0,4534	— 0,153	+ 0,3004	+ 26,90
4.	1,9903	2,0770	1 : 2	0,4188	— 0,151	+ 0,2678	+ 12,88
5	2,3715	6,1441	1 : 5	0,4988	— 0,1345	+ 0,3643	+ 5,93
6.	1,7912	9,2787	1 : 10	0,3768	+ 0,0145	+ 0,3623	+ 3,90
7.	1,6473	17,0634	1 : 20	0,3466	+ 0,1045	+ 0,2421	+ 1,32

Weder für die in der vorigen Zusammenstellung gegebenen Rotationen, noch für die in dieser Tabelle enthaltenen, gelang es mir passende Interpolationsformeln aufzufinden. Für freies Hyosciamin wurde aus den Beobachtungen 3, 4 und 5 berechnet:

$$[\alpha]'_D = -4{,}54 - \frac{16{,}808\ z}{2{,}5283 + z}$$

und aus 5, 6 und 7

$$[\alpha]'_D = -10{,}37 - \frac{42{,}22\ z}{37{,}013 + z}.$$

Diese beiden Formeln sind völlig verschieden von einander und können nur für solche Werthe von z verwandt werden, welche zwischen den äussersten zur Berechnung benutzten Beobachtungen liegen. Auch für die in der folgenden Tabelle berechneten spezifischen Drehungen des Hyoscyamintartrat $(C_{17}\ H_{23}\ NO_3)_2\ C_4\ H_6\ O_6$ konnte ich keine Formel finden, welche mit allen Beobachtungen befriedigende Uebereinstimmung zeigte.

	Hyoscyamintartrat $c^{tar.}$	Weinsäure c''_1	Molekülverhältniss $1 : z_1$	α''_1 $l = 1$	α''' $l = 1$	α^{tar} $l = 1$	$[\alpha]_D^{tar.}$
1.	2,4609	—	—	—	0,1150	—	— 4,67
2.	2,5126	—	—	—	0,1220	—	— 4,87
3.	2,7130	0,5590	1 : 0,5	0,0247	0,1530	0,1777	— 5,40
4.	2,5058	1,5622	1 : 1,5	0,0654	0,1510	0,2164	— 8,63
5.	2,9857	5,6299	1 : 4,5	0,2230	0,1345	0,3575	— 11,97
6.	2,2552	8,8147	1 : 9,5	0,3491	0,0145	0,3546	— 14,84
7.	2,0840	16,6277	1 : 19,5	0,6154	0,1045	0,4062	— 19,58

Werden Weinsäure und Hyoscyamin in einer Lösung zusammengebracht, so entsteht zunächst das neutrale Salz, dessen Rotation wahrscheinlich $[\alpha]_D = -4{,}77$ ist. Dasselbe enthält auf ein Molekül der Säure zwei Moleküle des Alkaloides. Da die spezifische Drehung des Hyoscyamins durch Weinsäure in demselben Sinne geändert werden wird, wie durch Oxalsäure, wodurch es bekanntlich stärker linksdrehend wird, so muss angenommen werden, dass auch die Weinsäure eine Abänderung ihrer Rotation erfahren hat, und dass die Rechtsdrehuug derselben durch das Alkaloid, ebenso wie durch anorganische Basen erhöht worden ist. Wir sahen, dass die Rotation der Säure mindestens + 59 sein muss. Für Weinsäure-Verbindungen sind aber häufig noch höhere Drehungsvermögen beobachtet worden, z. B. giebt Landolt an für Brechweinstein $[\alpha]_D = +142{,}76$. Fügt man zu der Lösung des neutralen Tartrats mehr Säure hinzu, so entsteht allmählich das saure Salz, welches auf ein Molekül der Säure nur ein Molekül des Alkaloids enthält. Hierin kann das letztere nun nicht mehr die intensive Einwirkung auf das Drehungsvermögen der Säure ausüben, welches daher auch

wieder bedeutend herabsinkt, so dass das saure Salz in der Lösung mit starker Linksdrehung auftritt. Auf Grund der beim Narkotin gefundenen Resultate, lässt sich jedoch auch annehmen, dass das neutrale Salz nicht schon dann entsteht, wenn die dazu nöthige Menge Säure vorhanden ist, sondern dass es hier ebenso wie bei dem sauren Salz eines Ueberschusses der Säure bedarf. Es folgt dann daraus, dass die Lösungen vier optisch aktive Substanzen, nämlich freies Hyoscyamin, Hyoscyamintartrat, Hyoscyaminditartrat und freie Weinsäure enthalten haben.

Die vorstehenden Versuche haben ergeben, dass die Veränderlichkeit der spezifischen Drehung der Alkaloide, welche sich mittelst der Formel $[\alpha]_D^z = A + \frac{Bz}{C+z}$ berechnen lässt, wahrscheinlich durch den allmählichen Uebergang des freien Alkaloides in ein Salz, oder durch den Uebergang eines neutralen Salzes in ein saures bedingt wird. Setzt man nun in die genannte Formel o für z ein, so erhält man $[\alpha]_D = A$, und dies ist die spezifische Drehung des Alkaloides, wenn keine Säure darauf einwirkt; sie soll mit $[\alpha]^0$ bezeichnet werden. Setzt man ∞ für z in die Formel ein, so ergiebt dieselbe das Drehungsvermögen des Alkaloides in derjenigen Lösung, in welcher unendlich viele Moleküle Säure auf ein Molekül der Base enthalten sind. Es ist anzunehmen, dass die Salzbildung dann eine vollständige ist, und in der Lösung, also nur noch an Säure gebundenes Alkaloid, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = A + B$ mit $[\alpha]^\infty$ bezeichnet werden soll, vorhanden ist.

Bringt man die zur Berechnung angewandte Gleichung in die Form

$$[\alpha] = \frac{AC + Az + Bz}{C+z}$$

so kann man für A und A + B die Bezeichnungen $[\alpha]^0$ und $[\alpha]^\infty$ einsetzen und erhält dann

$$[\alpha]^z = \frac{[\alpha]^0 C + [\alpha]^\infty z}{C+z}.$$

Die beobachtete spezifische Drehung ist also das Drehungsvermögen eines Gemenges, welches aus C-Theilen eines Körpers mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]^0$ und z-Theilen eines Körpers mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]^\infty$ besteht, woraus folgt, dass die Lösungen auf C-Theile freies Alkaloid z-Theile gebundenes Alkaloid enthalten. Da das Rotationsvermögen der Bestandtheile des Gemenges mit der Concentration der Lösung veränderlich ist, so sind die in der Formel vorkommenden Drehungen $[\alpha]^0$ und $[\alpha]^\infty$ nur Mittelwerthe, und es ist daher auch selbstverständlich, dass

in den Fällen, wo der Werth von $[\alpha]^0$ direkt beobachtet werden konnte, derselbe mit dem berechneten nicht genau übereinstimmt.

Aus der bei den Auflösungen des Narkotins und der Weinsäure in Alkohol gefundenen Formel folgt

$$[\alpha]^z = \frac{-182{,}4 \,.\, 3{,}0614 + 189{,}9\,z}{3{,}0614 + z}.$$

Mit Hülfe der Constanten 3,0614 und dem bekannten Alkaloidgehalt der Lösungen konnte nun die Zusammensetzung derselben berechnet werden:

z	Gesammtconcentration c′+c″+c‴	Narkotin c′	$[\alpha]'_D$	Narkotinditertrat c‴	$[\alpha]'''_D$	Weinsäure c″	$[\alpha]''_D$	$[\alpha]_D$ beobach.	$[\alpha]_D$ berech.	Differ.
0,5	0,4657	0,3990		0,0754		0,0513	$4{,}33 - 0{,}06805\,c$	- 107,3	—109,5	−2,2
1	0,5417	0,2997		0,1334		0,1088		— 65,31	— 65,41	—0,10
2	0,6840	0,2397		0,2136		0,2307		— 19,41	— 19,25	+0,16
4,01	0,9788	0,1725	− 182,4	0,3080	+ 140,4	0,4983		+ 14,22	+ 14,26	+0,04
8	1,5536	0,1100		0,3921		1,0515		+ 25,71	+ 25,41	—0,30
16	2,7110	0,0639		0,4550		2,1921		+ 22,74	+ 22,81	+0,07
64	9,6738	0,0182		0,5192		9,1363		+ 10,62	+ 10,81	—0,19
128	18,7150	0,0092		0,5287		18,1771		+ 7,43	+ 7,44	0,01

Ist das Alkaloid in dem Lösungsmittel unlöslich, so muss als $[\alpha]^0$ diejenige Drehung desselben genommen werden, welche dem Salze mit der wenigsten Säuremenge angehört, also dem neutralen Salze, und die Formel $[\alpha] = A + \frac{Bz}{C + z}$ ist gleichzeitig so umzuformen, dass z wieder die Anzahl der Moleküle freier Säure bedeutet, welche zur Bildung des sauren Salzes verwendbar sind. Da die Auflösungen des Cinchonins in Aepfelsäure und Wasser anzusehen sind als solche eines Gemenges von Aepfelsäure, Cinchoninmalat und Cinchonindimalat, so muss die dort berechnete Formel auf $z - {}^1/_2$ umgerechnet werden. Man erhält dann

$$[\alpha]_z = \frac{175{,}0 \,.\, 0{,}51266 + 27{,}7\,z}{0{,}51266 + z}$$

und berechnet damit folgende Zusammensetzungen der Lösungen.

z	Gesammtconcentration c′+c″+c‴	Cinchoninmalat c′	$[\alpha]'_D$	Cinchonindimalat c‴	$[\alpha]''_D$	Aepfelsäure c‴	$[\alpha]''$	$[\alpha]_D$ beob.	$[\alpha]_D$ berech.	Differ.
0,0	1,4249	0,6081		0,7039		0,1106	$-2{,}23 + 0{,}062c$	+145,43	+145,57	+ 0,14
0,502	1,4234	0,6019		0,7096		0,1109		145,63	145,90	+ 0,27
0,554	1,4467	0,5764		0,7396		0,1311		144,67	144,97	+ 0,30
1,493	1,8676	0,3002	+ 134,4	1,0607	+ 179,7	0,5006		123,51	123,55	+ 0,04
2,528	2,3273	0,2025		1,1854		0,9394		102,27	102,34	+ 0,07
3,497	2,7366	0,1532		1,2405		1,3629		87,30	87,36	+ 0,06

Bei den Auflösungen des Chinchonins in Weinsäure und Wasser, wurden Formeln ermittelt, aus denen man das Drehungsvermögen des Alkaloides im neutralen Salz nicht berechnen kann. Um die obige Betrachtung auch auf diese Lösungen ausdehnen zu können, müsste man annehmen, dass überhaupt kein neutrales Salz, sondern nur ein halbsaures $(C_{19}\ H_{22}\ N_2O)_4\ (C_4\ H_6\ O_6)_3$ darin vorhanden ist, welches mit steigender Säuremenge in das saure Salz $(C_{19}\ H_{22}\ N_2O)\ (C_4\ H_6\ O_8)$ übergeht. Die Rotation des Cinchonins in ersterem würde dann sein 207,7 in letzterem 272,8 und das Verhältniss der Cinchoninmengen in den beiden Salzen ungefähr 0,17 : z. Doch ist viel wahrscheinlicher, dass die Schwerlöslichkeit des Cinchonin-ditartrats hier störend eingewirkt hat, und dass die Bildung des sauren Salzes, beziehungsweise die Zersetzung desselben in neutrales Salz und freie Säure, sich in anderer Weise vollzogen hat.

Es ist anzunehmen, dass auch beiden Auflösungen des Hyosciamins und der Weinsäure in Alkohol, welche ausser freier Säure und freiem Alkaloid noch neutrales und saures Salz enthalten, die Bildung dieser beiden Salze, beziehungsweise ihre Dissociation, nach einem bestimmten Gesetze vor sich geht, doch haben meine Bemühungen dasselbe aufzufinden, bisher noch keinen Erfolg gehabt.

Zum Schluss sollen noch einmal die Hauptergebnisse der Untersuchungen zusammen gestellt werden.

1. Zwei optisch aktive flüssige Körper gleicher chemischer Constitution üben in ihren Mischungen gegenseitig keinen Einfluss auf ihr Drehungsvermögen aus.
2. Bei der Auflösung eines festen, optisch aktiven Körpers in einer aktiven Flüssigkeit findet eine Störung im Drehungsvermögen beider Körper statt.
3. Zwei optisch aktive Körper beeinflussen sich in ihren Lösungen derartig, dass der schwerlösliche Körper ein Drehungsvermögen zeigt, welches einer geringeren Concentration als der Gesammtconcentration angehört, der leichtlösliche ein solches, welches er bei einer höheren Concentration als der Gesammtconcentration besitzt.
4. Zwei optisch aktive Körper, welche eine chemische Einwirkung auf einander ausüben, erleiden dadurch eine starke Veränderung ihrer spezifischen Drehungen. Wenn der Einfluss der sich ändernden Concentration vernachlässigt werden kann, so üben die verschiedenen in der Lösung vorhandenen Körper (Basen, Säuren, Salze) gegenseitig keinen Einfluss auf ihr Drehungsvermögen aus, und die Rotation des Gemenges optisch aktiver Substanzen kann also aus den Bestandtheilen und ihren Rotationen berechnet werden.

5. Die mit steigender Säuremenge fortschreitende Bildung eines Salzes aus der freien Base vollzieht sich nach einem einfachen Gesetz, so dass bei Gegenwart von z Molekülen Säure auf ein Molekül Base, das Verhältniss der freien Base zur gebundenen C : z ist.
6. Dieses Gesetz gilt auch für die Bildung eines sauren Salzes aus einem neutralen Salze derselben Säure.

Vorstehende Arbeit wurde während des Wintersemesters 1887/88 und des Sommersemesters 1888 im physikalisch-chemischen Laboratorium der Königlichen Landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. An dieser Stelle ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Professor Dr. H. Landolt, welcher mir unausgesetzt ein ausserordentliches Wohlwollen entgegen gebracht und mich in der mannigfachsten Weise angeregt und gefördert hat, meinen herzlichsten Dank hierfür auszusprechen.